

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ –  
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**

**Hornicko-geologická fakulta  
Institut enviromentálního inženýrství**

**MOŽNOSTI ZÍSKÁVÁNÍ HLINÍKU CHEMICKÝM LOUŽENÍM  
Z DOPROVODNÝCH SUROVIN PŘI TĚŽBĚ HNĚDÉHO UHLÍ**

**diplomová práce**

**Autor:  
Vedoucí diplomové práce:**

**Bc. Monika Podešvová  
Ing. Nikolas Mucha, Ph.D.**

**Ostrava 2009**

## ***Prohlášení***

- *Celou diplomovou práci včetně příloh jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.*
- *Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.*
- *Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).*
- *Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k presenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.*
- *Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.*
- *Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).*

*V Ostravě dne 25. 4. 2009*

*Bc. Monika Podešvová*

.....

.....

## **Summary**

Target of this thesis has been verify possibility obtaining aluminum by chemical leaching from accompanying raw materials from coal mining. For laboratory experiments were to be choice samples feint bitumen carbonattic claystone, puff – stone and swelling clay of Sokolov and Most basin.

Thesis describes lead time activity before leaching, preliminary treatment ore, self leaching and follow-up obtaining ore of the leach.

In laboratory part be described to chemical and mineralogical constitution choice samples, their granularity constitution and results chemical leaching.

From results leaching follow on, that the to obtaining aluminum is using hydrated oxide unsuitable, becouse him obtained only small quantity aluminum. While using acids is this method acceptable, becouse reached as many as 50 %. This method is possible use too for materials low in required metals, because adjustment of conditions is possible achieve relatively good results.

## **Keywords**

Aluminum, ore pre-treatment, roast, leaching, extraction, ore deposition of solution.

## **Anotace**

Cílem této diplomové práce bylo ověření možností získávání hliníku chemickým loužením z doprovodných surovin při těžbě hnědého uhlí. Pro laboratorní experimenty byly vybrány vzorky slabě bitumenního karbonatického jílovce, tufu a bentonitu ze Sokolovské a Mostecké pánve.

Diplomová práce popisuje přípravné procesy před loužením, předúpravu rudy, vlastní proces loužení a následné získávání kovů z výluhu.

V experimentální části je popsáno chemické a mineralogické složení vybraných vzorků, jejich zrnitostní složení a výsledky chemického loužení.

Z výsledků loužení vyplynulo, že k získání hliníku je použití hydroxidu nevhodné, neboť se jím získalo pouze malé množství hliníku. Při použití kyselin je tato metoda vhodná, neboť vyluhovatelnost dosahovala až 50 %. Tuto metodu lze využít také pro materiály

chudé na požadovaný kov, neboť úpravou podmínek je možno dosáhnout poměrně dobrých výsledků.

### **Klíčová slova**

Hliník, předúprava rudy, pražení, loužení, extrakce, srážení kovu z roztoku.

## **Obsah**

1 Úvod – význam řešeného problému.....	6
2 Současný stav řešené problematiky v České republice a ve světě.....	7
3 Hliník .....	9
3.1 Charakteristika.....	9
3.2 Výskyt.....	9
3.3 Vlastnosti .....	12
3.4 Použití.....	13
4 Získávání kovů.....	14
5 Základní pracovní postupy při loužení.....	14
6 Předúprava rudy.....	15
6.1 Pražení.....	16
6.1.1 Pražicí postupy.....	16
6.1.2 Zařízení pro pražení.....	18
7 Fyzikální a fyzikálně chemické faktory loužení.....	19
7.1 Vliv prostředí na podmínky loužení rud.....	21
7.2 Aktivace minerálů pro loužení.....	23
7.3 Přehled loužících procesů.....	24
7.4 Technika chemického loužení rud.....	26
7.4.1 Loužení průsakem – perkolace.....	26
7.5 Loužení promícháváním - agitace.....	28
7.6 Loužení za tlaku – v autoklávech.....	30
8 Příprava výluhu ke srážení.....	31
8.1 Extrakce organickými rozpouštědly.....	32
8.1.1 Základní typy extrakčních procesů.....	34
8.1.2 Zařízení pro extrakci.....	35
8.2 Metody srážení užitkové složky.....	37
8.2.1 Elektrolýza.....	38
8.2.2 Cementace.....	39
Experimentální část .....	43
9 Charakteristika ložisek materiálů.....	43
10 Složení vzorků.....	46
10.1.1 Slabě bitumenní karbonatický jílovec.....	46
10.1.2 Tuf.....	47
10.1.3 Bentonit „vysoce kvalitní“.....	48
11 Úprava materiálu pro loužení.....	50
12 Laboratorní testy loužení Al.....	54
12.1.1 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z bitumenního jílovce.....	55
12.1.2 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z tufu.....	58
12.1.3 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z bentonitu, vysoce kvalitního.....	61
13 Závěr.....	65

## **1 Úvod – význam řešeného problému**

Celosvětové zásoby nerostného bohatství se neustále ztenčují a bohužel nejsou obnovitelné. Jednou z možností, jak jejich úplné vytěžení trochu zpomalit, je využívání druhotných surovin. Ty se získávají jako doprovodné suroviny při těžbě surovin primárních.

## **2 Současný stav řešené problematiky v České republice a ve světě**

V současnosti se na území České republiky nachází pouze zásoby nerudných a stavebních surovin. U některých surovin, tzv. industrial minerals, je Česká republika významným producentem v rámci Evropy či světa. Jedná se např. o kaolín, živce, bentonity.

Z palivo-energetických surovin je republika soběstačná pouze v produkci hnědého a částečně černého uhlí.

Všechny rudy, kovy, některé nerudní suroviny a také většinu surovin pro výrobu průmyslových hnojiv, ropu a zemní plyn je nutno dovážet. [28]

Jediným východiskem pro příštích 15 až 20 let je, podle zprávy o rudní politice, využívání nerostných surovin mořského dna. [31]

### **Hlubokomořské polymetalické konkrece.**

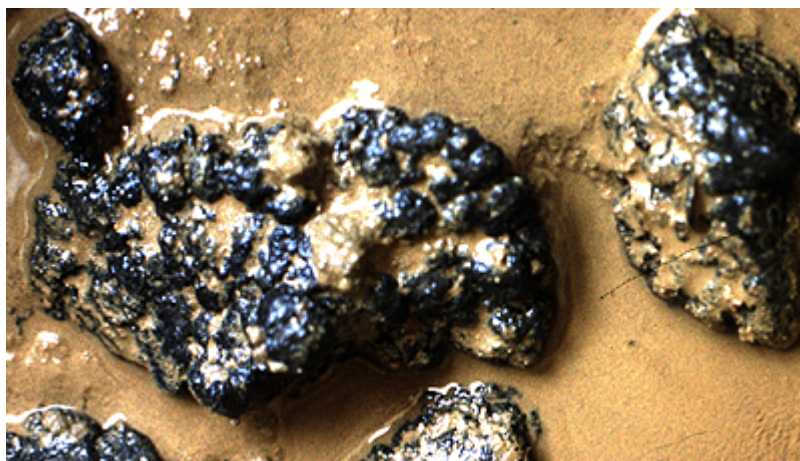
Hlubokomořské polymetalické konkrece jsou perspektivní surovinou k získání neželezných kovů, zejména kobaltu, mědi, niklu a manganu. Vyskytují se především v Tichém, Indickém a Atlantickém oceánu, popsány byly i ložiska z Arktidy a vnitrozemských moří, např. Baltské moře. Průmyslově významné oblasti jsou především v oblasti Tichého oceánu.

Největší akumulace konkrací tvoří pás východo-západního směru uvnitř zlomového pásma Clarion/Clipperton v subtropické části severního Pacifiku.

Konkrece mají tvar oválů až kuliček, velikosti od jednoho do dvaceti pěti centimetrů (průměrně okolo 5cm), viz. obr. č. 1. Jsou tvořeny směsí minerálů manganu, goethitem, jílovými minerály a malým množstvím dalších minerálů (apatit, baryt, celestin, atd.). Vyskytují se převážně v hloubce 4500-6000m, nejhojněji v hloubce 5000-5500m. Celkové chemické složení konkrací je proměnlivé, liší se podle místa nálezů. Většinou však jej lze vyjádřit tímto rozmezím: mangan 13 - 25 %, železo 10 - 20 %, křemík 6 - 9 %, hliník 2,5 - 3,3 %, vápník 2 - 4,5 %, nikl 0,4 - 0,9 %, měď 0,2 - 0,7 % a kobalt 0,2 - 0,5 %, dále obsahují olovo, baryum, molybden, vanad a chrom. V poslední době byl v konkracích

zjištěn zvýšený obsah zlata, stříbra, uranu i vzácných zemin (zvláště ceru, neodymu a lanthanu).

Koncentrace konkrací je 10-20 kg/m<sup>2</sup>. Podle obsahu železa jsou světle hnědé až zemitě černé. [29], [31], [32]



**Obr. 1 Polymetalická konkrce [33]**



**Obr. 2 Řez polymetalickou konkrací [32]**

Polymetalické konkrce budou mít využití nejen v metalurgii. Pro jejich katalytické a sorpční vlastností je bude možno využívat pro čištění průmyslových plynů, při dehydrogenaci uhlovodíků, demetalizaci surové ropy a ropných derivátů, při adsorpci těžkých kovů z vodných roztoků, dále jako produkt pro výrobu komplexních minerálních hnojiv i jako netradiční zdroj platinových kovů a vzácných zemin pro moderní průmyslové technologie.

Česká republika je vlastníkem 75 000 km<sup>2</sup> mořského dna. Území se nachází v pásu mezi Clippertonským a Clarionským zlomem v Tichém oceánu, mezi Mexikem a Havajskými



ostrovy. Celková rozloha činí 9 milionů km<sup>2</sup> s odhadovaným množstvím zásob v miliardách tun suroviny.

Česká republika má právo na průzkum mořského dna na základě členství v mezinárodní organizaci Interoceanmetal (IOM). Ta byla založena roku 1987 zeměmi tehdejšího východního bloku. Jeho členy je také Polsko, Slovensko, Ruská Federace, Bulharsko a Kuba. Roční příspěvek činí 150 000 dolarů. Financuje se z něj provoz organizace a geologický průzkum dna. Začátek těžby lze očekávat v horizontu 20-ti let, a to pouze ve spolupráci se zahraničním partnerem bez státní účasti.

Dosud nebyl zvolen způsob efektivní těžby, která by nezatěžovala životní prostředí a nebyla tolik finančně nákladná. Náklady na těžbu, dopravu i zpracování totiž značně převyšují předpokládaný zisk, neboť více než 50 % nákladů připadá na zpracování. [29], [31], [32]

### **3 Hliník**

#### **3.1 Charakteristika**

Hliník je kov bílé barvy, vysoké elektrické a tepelné vodivosti s poměrně vysokou hodnotou měrného tepla tání. Hliník a jeho slitiny se vyznačují vysokým poměrem meze pevnosti v tahu a hustoty. Pevnostní charakteristiky je možné intenzivním tvářením zvýšit. Hliník má kubickou plošně centrovanou mřížku, teplotu tavení 660°C a hustotu 2699 kg.m<sup>-3</sup> při čistotě 99,99 %. Významnou vlastností hliníku je jeho poměrná stálost na vzduchu. Ke zjemnění zrna se přidávají malá množství prvků, například Ti, Zr, Ta. [13]

#### **3.2 Výskyt**

Hliník je jedním z nejrozšířenějších prvků zemské kůry (8,3 hm. %). V rozšíření jej předstihuje pouze kyslík (45,5 hm. %) a křemík (25,7 hm. %) a blíží se mu pouze železo (6,2 hm.%) a vápník (4,6 hm. %).

Je hlavní složkou mnoha vyvřelých minerálů včetně živce a slíd. Tyto minerály v mírném podnebí postupně zvětrávají a poskytují jílovité minerály, jako je kaolinit [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], montmorillonit, illit, halloysit a vermikulit. Vyskytuje se také v mnoha vzácnějších minerálech, jako jsou kryolit (Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]), spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), granát [Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], beryl

( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) a tyrkys [ $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$ ]. Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je jednou z nejtvrdějších známých sloučenin, proto se používá jako brusný materiál. Mnohé drahokamy jsou nečistou formou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , např. rubín (Cr), safír (Co), orientální smaragd. Obchodně nejdůležitějším minerálem je bauxit  $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  ( $0 < x < 1$ ). Vyskytuje se v širokých páslech v tropických a subtropických oblastech jako výsledek vyluhování křemene i dalších kovů z hlinitokřemičitanů. [1]



**Obr. 3 Granát [14]**



**Obr. 1**

**Obr. 4 Rubín, safír, korund [15]**



**Obr. 5 Bauxit [16]**



**Obr. 6 Halloysit [17]**



**Obr. 7 Beryl [18] , Tyrkys [19]**



Obr. 8 Smaragd [20]

### 3.3 Vlastnosti

- fyzikální

Hliník je stříbrně šedý kov, který taje již při nízkých teplotách. Je lehký, měkký, kujný, tažný. Má malou hustotu a je odolný proti korozi. Je výborným tepelným i elektrickým vodičem. [7]

Tab 1 Fyzikální vlastnosti hliníku [2]

Vlastnosti	Hodnoty
Mřížka	K2
Parametr mřížky	$a = 0,404958 \text{ nm}$
Hustota	$2,6989 \text{ g.cm}^{-3}$ (při $20^\circ\text{C}$ )
Teplota tavení	$660,4^\circ\text{C}$
Teplota varu	$2494^\circ\text{C}$
Tepelná vodivost	$247 \text{ W.m}^{-1}$ (při $25^\circ\text{C}$ )
Elektrická vodivost	$62 \% \text{ IACS (Al 99,8)}$  $65 - 66 \% \text{ IACS (Al 99,999+)}$
Latentní teplo tavení	$397 \text{ kJ.kg}^{-1}$
Latentní teplo varu	$10,78 \text{ MJ.kg}^{-1}$
Atomová hmotnost	26,98154
Objemová změna při krystalizaci	6,5 %
Specifické teplo	$0,900 \text{ kJ/kg.K}$ (při $25^\circ\text{C}$ )  $1,18 \text{ kJ/kg.K}$ (při $660,4^\circ\text{C}$ )
Spalné teplo	$31,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$

Elektrický odpor	26,2 nΩ.m (Al 99,999+ při 20 °C)
	26,55 nΩ.m (Al 99,8 při 20 °C)
Teplota supravodivosti	1,2 K

- **chemické**

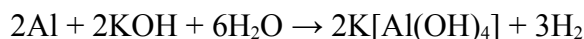
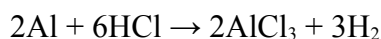
Hliník se společně s borem, indiem, galiem a thaliem nachází ve III. A skupině periodické soustavy prvků.

Ve sloučeninách se vyskytuje pouze v oxidačním stavu Al<sup>III</sup>.

Hliník se na vzduchu pokrývá vrstvičkou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, která brání dalším reakcím. Roztoky solí však vrstvičku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odstraňují a způsobují korozi.

S čistou vodou kovový hliník nereaguje, což souvisí s ochranným účinkem oxidické vrstvy. Jeho slitiny jsou na vzduchu i ve vodě méně stabilní, než čistý hliník.

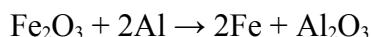
V neoxidujících kyselinách a alkalických hydroxidech se rozpouští za vývoje vodíku:



Hliník se za studena pasivuje koncentrovanou kyselinou dusičnou. Tím vzniká ochranná vrstvička Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za horka se v koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HNO<sub>3</sub> rozpouští.

Působením solí Hg<sup>2+</sup> se vrstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poruší. Hliník potom reaguje se vzdušnou vlhkostí, vzniká Al(OH)<sub>3</sub>.

Hliník má vysoké spalné teplo, redukuje většinu oxidů kovů. Oxid se smíchá s práškovým hliníkem, směs se zapálí. Obsah se rozžhaví spalným teplem hliníku až na teplotu 3000°C. Tato reakce se nazývá aluminotermický proces:



Tento proces se využívá při svařování kolejnic. [7] [2]

### **3.4 Použití**

Hliník má pro své dobré fyzikální i chemické vlastnosti všestranné využití:

- strojírenství (odlitky, konstrukční součástky, různé profily, atd.)
- automobilový průmysl (části motorů, profily pro výplně dveří, pouzdra tlumičů, atd.),  
Dural – slitina hliníku, manganu, hořčíku a mědi

- letecký průmysl (používají se slitiny na bázi Al-Li)
- potravinářský průmysl (obalová technika - alobal)
- elektrotechnika (kabely, dráty)
- stavebnictví (fasádní profily, profily pro výrobu dveří a oken, atd.)
- v lékařství - octan hlinitý -  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  - účinná látka v mastech proti otokům [13]

## **4 Získávání kovů**

Kovy lze získávat z rud dvěma metodami: pyrometalurgickými a hydrometalurgickými. Pyrometalurgickými metodami se získávají kovy z rud tavením v pecích při vysokých teplotách. Hydrometalurgickými metodami působením chemických roztoků, ve kterých se hledaný kov rozpouští a z něhož se nakonec vyloučí.

K rozpuštění (vyluhování) se používá buď pouze voda nebo roztoky vhodných činidel. V zásadě rozumíme loužením proces, při kterém užitková složka přechází z rudy kvantitativně a selektivně do loužícího roztoku. Výběr loužícího činidla je dán požadavkem selektivnosti procesu a cenou činidla. Při vysoké selektivnosti je často výhodné používat i drahá činidla, zejména je-li možnost je regenerovat a vracet do procesu.

Hydrometalurgické metody se nejvíce osvědčily při získávání barevných, ušlechtilých a vzácných kovů, rozšiřují se však i do oblasti černých kovů, zejména manganu.

Výhodou hydrometalurgického získávání kovů je možnost použití nízkých teplot, menšího počtu pochodů a jednoduchých zařízení. Charakteristickým rysem převážného počtu hydrometalurgických postupů je možnost dosahovat vysoké výtěžnosti i při zpracování chudých a velmi chudých rud.

Klasickými hydrometalurgickými procesy se zpracovávají rudy ve vytěženém a zpravidla předupraveném stavu. Výzkum těchto procesů se zaměřuje hlavně na nová účinnější a selektivnější činidla a metody urychlování procesu vyluhování. [5]

## **5 Základní pracovní postupy při loužení**

1. přípravné práce, např. drcení, mletí

2. předúprava rudy, kterou se mění chemické složení rudy a připravuje se k účinnějšímu vyluhování. Např. různé druhy, které mají rozložit chemické sloučeniny, které jsou těžce vyluhovatelné nebo odstranit škodlivé a nerozpustné příměsi.
3. vlastní loužení
4. úprava výluhu před srážením, např. vyčeřením nebo chemickými způsoby. Cílem je odstranit veškeré příměsi, které by mohly škodit při srážení kovu z roztoku.
5. vysrážení kovu z roztoku, např. elektrolýzou s nerozpustnými elektrodami, hydrolyzou, sorpcí, srážením za vzniku nerozpustných sloučenin, cementací (srážení elektropozitivních kovů vytěsněním elektronegativními) atd.
6. zpracování sraženiny k získání konečného výrobku. [5]

## **6 Předúprava rudy**

Při zpracování chudých rud nelze vždy použít běžné úpravnické způsoby k získání koncentráту, případně kovu. Proto se stále více uplatňují chemické způsoby úpravy. Ta je charakterizována dlouhodobým působením chemického činidla až do úplného rozpuštění a vyluhování užitkové složky. Základní jalová látka suroviny zůstává nezměněna.

Chemicky zpracovány mohou být pouze rudy, které byly předupraveny. Předúprava zahrnuje otevření rudy – drcení a mletí a někdy i předběžnou chemicko-fyzikální úpravu spojenou s odstraněním specifických nečistot.

Těmi se rozumí:

- a) pražení rudy – je to přípravný proces, který se používá před hydrometalurgickým zpracováním rud.
- b) specifická chemická úprava, kterou se převedou užitkové složky do rozpustné formy nebo pomocí které se zabráni velké spotřebě loužicího roztoku.

K základním procesům chemických metod úpravy patří:

- a) loužení, při kterém se užitkové složky rudy selektivně rozpouštějí vhodným činidlem,
- b) dělení výluhu od tuhého zbytku odpadu, a to usazováním, zahušťováním, filtrací, promýváním a čířením,
- c) příprava výluhu na srážení kovu selektivní extrakcí nebo iontoměniči

- d) srážení kovu z roztoku cementací, elektrolýzou, krystalizací, hydrolyzou a jinými metodami,
- e) zpracování sraženiny filtrací, sušením,
- f) recirkulace loužicího roztoku po jeho regeneraci do stavu vhodného k opětovnému použití pro loužení. [3]

Pro vhodné zvolení přípravného postupu musíme dobře znát chemické i mineralogické složení rudy, složení základních minerálů rudy a způsob jejich vzájemné vazby (struktury a textury rudy). Podmínkou loužení užitkové složky z rudy je alespoň částečné odkrytí, které se zajistí drcením a mletím. V některých případech je před chemickým zpracováním nutno použít rozduřovací metodu. Fyzikální metody předběžného rozduřování se používají také proto, aby se odstraněním nežádoucí jaloviny zamezilo znehodnocování loužicího roztoku vedlejšími reakcemi. [3]

## ***6.1 Pražení***

Přímé loužení je možné pouze u některých oxidů, uhličitánů, síranů nebo ryzích kovů. Těžko se louží jednoduché sulfidy, obtížně loužitelné jsou složité sulfidy, křemičitany a chemicky stálé oxidy.

Do lehce loužitelné formy se minerály většinou převádí vhodným pražicím postupem, jehož úkolem je získat ve vodě nebo v jiném rozpouštědle rozpustné sloučeniny, případně přeměnit nežádoucí složky na nerozpustné látky. Tím se zabrání znečištění výluhu. Při pražení se mění některé fyzikální vlastnosti vsázky, např. se snížení tvrdosti, zvýšení pórovitosti.

### ***6.1.1 Pražicí postupy***

- a) termický rozklad – pro průběh reakce není zapotřebí plynná fáze.

Jako příklad lze uvést rozklad uhličitánů:



M je kov.

V některých případech nemusí termický rozklad způsobit změnu chemického složení vsázky, jeho účelem může být pouze narušení krystalické mřížky minerálu s případným následným prudkým ochlazením (např. před loužením  $\text{ZrO}_2$ ).

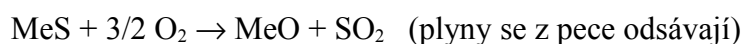


- b) oxidační pražení – má mimořádný význam pro chemickou úpravu. Tímto postupem se kovy i sulfidy přemění na oxidy, které jsou snadno rozpustné ve vodě nebo kyselých roztocích. Loužení se poté provádí přidavkem oxidačně působících kyselin, obvykle kyselinou sírovou. Tato metoda se využívá před loužením v kyselém prostředí.

Oxidaci je možno provádět i vzduchem nebo kyslíkem. Kvůli urychlení reakce se oxidace kyslíkem obvykle provádí pod tlakem za zvýšené teploty.

Reakce kyselin se sulfidovými nerosty probíhají neúplně. Nedochází při nich k okysličení síry nebo vyloučení elementární síry. V tomto případě dojde ke vzniku sulfanu, který přispívá k neúplnosti reakce.

Průběh oxidace sulfidů charakterizují rovnice:



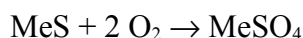
nebo



Reakce oxidace sulfidů jsou exotermické, mohou vznikat zahřátím sulfidů na zápalnou teplotu. Poté proces probíhá samovolně. Teplota pražení je více než 600 °C

- c) sulfatační pražení – je zvláštní formou oxidačního pražení. Dochází při něm k přeměně sulfidů na rozpustné sírany za nízkých teplot, pod 600 °C.

Je nutné, aby proběhla oxidační reakce:



Sulfatační pražení je vhodné např. pro rudy, které obsahují železo. To by při pražení nad teplotu 600 °C přecházelo na nerozpustné železitany. Nevýhodou je, že někdy při nízkých teplotách nedochází k dostatečné oxidaci střední vrstvy nerostu, tato část není vyluhovatelná a přechází do odpadu. Tyto odpady lze v některých případech zpracovat flotací sulfidů.

Dalšími vlivy, které působí na průběh pražení, jsou plynná atmosféra, přítomnost katalyzátorů apod.

Při sulfatačním pražení nevzniká ferit, proto lze tuto metodu použít při zpracování

chudých koncentrátů barevných kovů, které obsahují velké množství železa. Nevýhodou je, že pro vylučování kovů nelze kvůli vzniku síranových iontů při pražení použít elektrolýzu, neboť kyselinu, která vzniká při elektrolýze, není možno vrátit zpět do loužícího procesu.

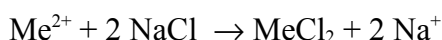
- d) redukční pražení - používá se u materiálů, které se redukují buďto uhlíkem, nebo technicky použitelnými plynnými redukovadly. Účelem je převedení vyšších oxidů na nižší nebo případně čistý kov. Tato redukce má význam, pokud je vzniklý produkt lépe rozpustný (loužitelný) než výchozí vyšší oxid.

Redukční pražení se používá zejména při zpracování těkavých barevných kovů (olovo, zinek, cín), při klasických metodách zhutňování těchto rud.

- e) chloridační pražení – je založeno na reakci mezi chloridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a oxidy nebo sulfidy kovů. Proces probíhá za zvýšené teploty v oxidační atmosféře. Využívá se u něj vysoká reaktivita chloru vůči jiným kovům, jejich sulfidům nebo jiným sloučeninám. Chloridy se tvoří za poměrně nízkých teplot s vysokou výtěžností.

Chloridační pražení se využívá převážně při zpracování železných rud, které obsahují menší příměsi barevných kovů (zinek, kobalt, olovo, nikl). Lze jej použít také při výrobě titanu.

Principiální reakce:



[3] [5]

### **6.1.2 Zařízení pro pražení**

Pro předúpravu rud před loužením se používají pražící pece.

- Šachtová pec
- Rotační pec
- Etážové pece
- Pece pro pražení ve vznose
- Fluidní pece

## **7 Fyzikální a fyzikálně chemické faktory loužení**

Loužení je z fyzikálně-chemického hlediska heterogenní proces, kterého se účastní nejméně dvě fáze, kapalná a tuhá.

Užitková složka se do roztoku může převést:

1. rozkladem tuhého skupenství rozpouštěné látky účinkem rozpouštědla. Při tomto fyzikálním procesu se chemická podstata složek roztoku nemění.
2. substituční chemickou reakcí základních stavebních částic tuhé fáze s ionty vodného roztoku kyselin, zásad nebo solí, za vzniku nové sloučeniny rozpustné ve vodě. [3]

Při rozpouštění tuhé látky se rozpadá organizované tuhé skupenství za vzniku homogenní kapalně směsi s nižším stupněm uspořádání. Aby se rozpouštěla tuhá látka v kapalném rozpouštědle, je zapotřebí rozrušit síly, které udržují částice v tuhém skupenství. Při rozpouštění iontových krystalů ve vodě je třeba dodat energii na přerušení kohézních sil tuhé fáze a na uvolnění jednotlivých iontů ze struktury. Tato energie se rovná mřížkové energii a její teoretickou hodnotu lze určit výpočtem. Při uvolňování iontů ze struktury tuhé látky molekulami vody dojde k přeorientování molekul vody a některé se interakcí dipól – ion přitáhnou do bezprostřední blízkosti iontu. Interakce částic rozpouštěné látky s molekulami rozpouštědla se nazývá solvatace. Pokud je rozpouštědlem voda, nazývá se hydratace.

Při solvataci (hydrataci) iontů se uvolní solvatační energie, kterou lze určit pro danou dvojici iont – rozpouštědlo výpočtem. Hodnota této energie závisí na struktuře interakčních složek. Pro jednoduché iontové sloučeniny platí, že jsou dobře rozpustné v rozpouštědlech s vysokou dielektrickou permitivitou. Rozpouštění minerálů patří většinou mezi rovnovážné endotermické děje.

Rozpustnost látky v daném rozpouštědle je obvykle jednoznačně určena teplotou, tlakem a koncentrací jiných látek přítomných v roztoku. Její velikost lze měnit změnou teploty a přidávkem jiných složek.

Pokud je rozpouštění tuhých látek v kapalinách endotermický děj, zvyšování teploty má jednoznačně příznivý vliv na rozpustnost. Proto se některé těžko rozpustné látky musí loužit za zvýšené teploty.

U některých látek, např. některých oxidů a solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin, má proces rozpouštění exotermický charakter. Proto u nich s rostoucí teplotou rozpustnost klesá. [3]

Z důležitých činitelů, které mají podstatný vliv na rozpouštění minerálů při hydrometalurgickém zpracování je kinetika vyluhování. Rychlost rozpouštění látek je určována zákony difúze. Při hydrometalurgickém vyluhování probíhá difúze v povrchové vrstvě roztoku na rozhraní nerostu a roztoku. [5]

Z činitelů určujících rychlost rozpouštění rudných nerostů v hydrometalurgických procesech, mají největší význam:

1. koncentrace rozpouštědla
2. koncentrace oxidačního činidla (pokud je oxidace potřebná k rozpouštění minerálu)
3. teplota
4. podmínky míchání nebo dodávání čerstvého roztoku
5. poměr mezi krystalickou a koloidní částí rozemleté rudy
6. vztah množství roztoku k množství zpracovávané rudy
7. hmotnost rudy
8. přítomnost hydrofobních látek v roztoku, které se adsorbují na povrchu rudy
9. škodlivé příměsi v roztoku

Velmi důležitou charakteristickou podmínkou rozpouštění je poměr hmotnosti roztoku spotřebovaného při loužení k hmotnosti zpracované rudy. Tento poměr má vliv na rychlost rozpouštění a dobu promíchávání.

Rychlost rozpouštění se během loužení mění. Proto mluvíme buď o rychlosti rozpouštění v daném okamžiku  $v = f(t)$ , kde  $t$  je čas nebo o rychlosti průměrné (střední)  $v_{\text{prům}}$  během některého časového úseku rozpouštění  $dt$ . Množství kovu  $M$ , vylouženého za dobu  $t$  je úměrné rychlosti rozpouštění. [3]

## **7.1 Vliv prostředí na podmínky loužení rud**

Významnou úlohu má struktura a složení rud a struktura krystalové mřížky louženého minerálu. Např. minerály, jejichž mřížka je charakterizována iontovou vazbou jsou lehce rozpustné ve vodě, jestliže při substituční reakci dává kation s rozpouštědlem sloučeninu rozpustnou ve vodě.

Z fyzikálních vlastností má podstatný význam prostředí tvořené loužicím roztokem s rozmělněnou rudou, např. velikost částic rudy, stupeň disperze, poměr váhy loužicího roztoku k váze zpracovávané rudy aj. Důležitým činitelem je i viskozita rmutu. Zvětšuje-li se viskozita kapaliny, snižuje se rychlost difúze iontů a molekul. Rozhodují zde zejména jemně dispergované částičky, které se svou velikostí přibližují koloidům. [5]

Pro procesy, jejichž průběh je podmíněn oxidací, má význam rozpustnost kyslíku v tekuté části rmutu. V hustějších rmutech probíhá zvýšení koncentrace kyslíku rychleji než ve zředěných, ale ne v takové míře jako v základním rozpouštědle. Je to tím, že při promíchávání vstupuje do roztoku kyslík z nasávaného nebo profukovaného vzduchu.

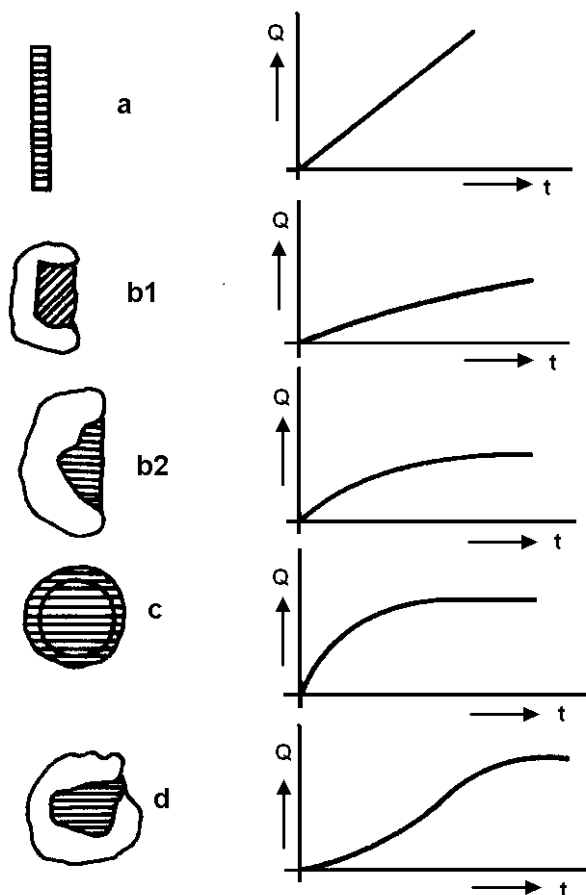
Při působení kyslíku na povrch kovů, jejich slitin a sulfidů probíhají tyto děje:

- fyzikální adsorpce plynů
- aktivní adsorpce s fixací kyslíku na povrchu
- tvoření kyslíkového filmu
- silná oxidace povrchu za vzniku oxidického povlaku

V závislosti na příbuznosti kovu nebo minerálu ke kyslíku existuje jisté zvyšování stupně působení kyslíku na povrch. [3]

Rychlost, kterou roztok proniká horninou, je závislá na rychlosti, kterou se z kapilár vypuzují plyny. Závisí to na stupni rozpustnosti plynů v kapalině a na smáčivosti povrchu minerálů. Činidla, která způsobují zvětšení hydrofilnosti povrchu minerálů urychlují pronikání roztoku do všech pórů trhlin a kapilárních průduchů. [5]

Rychlost rozpouštění je značně ovlivněna geometrickým tvarem, zrnitostí a stupněm odkrytí zrn louženého materiálu, viz obrázek č.9.



Obr. 9 Typy prorůstání zrn a kinetika jejich rozpouštění [3]

- a) zrnó má plochý tvar, přičemž jeho tloušťka je nepatrná v porovnání s délkou a šířkou. V tomto případě se bude závislost množství  $Q$  přecházejícího do roztoku od času  $t$  graficky blížit přímce.
- b) částéčka nerostu – zrnó je vrostlé do horniny, rozpouštění probíhá pouze z jedné strany. Pro tento případ jsou možné 2 varianty:
  - b<sub>1</sub>) stěny dutiny, ve kterých je zrnó uzavřeno, jsou téměř paralelní. Povrch rozpouštění je téměř stálý. V tomto případě se rychlost rozpouštění skoro nemění, závislost rozpouštění na čase je graficky vyjádřena křivkou blízkou přímce. Úhel jejího úklonu je menší než v případě a).
  - b<sub>2</sub>) stěny dutiny uzavírající minerál jsou takové, že obvod rozpouštějícího se vrostlého zrna není stejný. V tomto případě se křivka, která charakterizuje rozpouštění, odkloňuje ve větší nebo menší míře od přímky.
- c) zrna mají kulovitý povrch. V takovém případě se rozpustí za stejnou dobu kulová vrstva stejné tloušťky, ale každá další vrstva patří kouli menšího průměru a

obsahuje teda menší množství látky než předcházející vrstva. Křivka, která charakterizuje rozpouštění kulovitých zrn, na začátku strmě stoupá, ale potom se stoupání postupně zmírňuje. Pokud jsou částice nerostů kuličky různého průměru, ukončí se rozpouštění jemnějších zrn dříve než zrn hrubších.

- d) zrna vrostlá do horniny jsou nepravidelná, odkrytá jsou jen na malé ploše. Příslušná křivka rozpouštění bude přiměřeně měnit tvar.

Z toho vyplývá, že při loužení stačí jen částečné odkrytí, které umožňuje rozpouštět užitečný minerál.

Stupeň odkrytí zrn minerálu se měří poměrem hmotnosti volných částecek minerálu k celkovému množství v rudě. Tento poměr se vyjadřuje v procentech.

Optimální zrnitost pomleté rudy, která zabezpečuje nejvýhodnější stupeň odkrytí, se zjišťuje experimentálně na základě pokusů loužení rudy při různé zrnitosti. Pro zjišťování optimální zrnitosti rudy se určují tyto činitele:

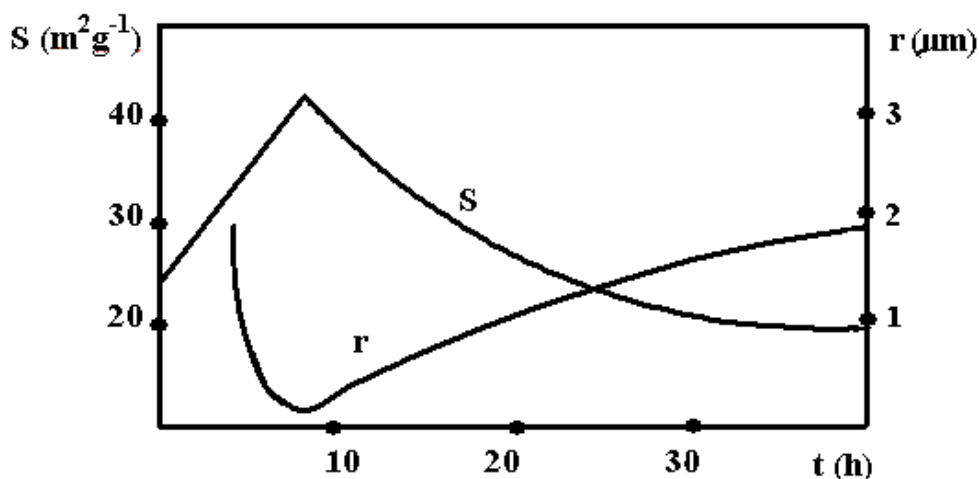
1. výtěžek kovu z rudy vzhledem k době loužení
2. spotřeba činidel
3. náklady na dodatečné pomletí, aby měla ruda požadovanou zrnitost

Velmi užitečným doplněním k pokusům tohoto druhu je mikroskopický výzkum rudy a produktů úpravy. [3]

## **7.2 Aktivace minerálů pro loužení**

Defekty krystalů zvyšují chemickou aktivitu tuhých látek. Tohoto faktu se využívá při intenzifikaci procesů loužení. Aktivace je možná mechanickým nebo termickým způsobem. V důsledku tření a úderů, se při mletí zvyšuje energetický obsah tuhých látek kvůli zvětšení měrného povrchu, deformace a částečného narušení krystalové mřížky, které způsobuje vysokou koncentraci dislokace a atomových defektů.

Výzkum kinetiky mletí poukazuje na tři etapy změn rozměrů částic i specifického povrchu mleté látky v závislosti na čase. viz obr. č. 10.



Obr. 10 Závislost změny zrnitosti  $r$  a specifického povrchu  $S$  na čase mletí  $t$  [3]

Ze začátku se rozměry částic zmenšují rychle, současně narůstá měrný povrch. Po dosažení určitého stupně disperzity začíná agregace částic (způsobena van der Waalsovými silami), proto se rozměry částic začnou zvětšovat až do ustálení určitého rovnovážného stavu.

Přírůstek volné entalpie – Gibbsovy energie  $G$ , se zvětšuje v důsledku šířící se destrukce krystalové mřížky až do úplného přechodu látky do amorfního stavu.

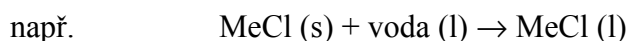
Pro průběh reakcí mechanicko-chemické aktivace tuhých látek jsou možné dvě varianty:

- tuhá látka se aktivuje jemným mletím, po kterém následuje reakce s rozpouštědlem.
- chemická reakce probíhá současně s mechanickou aktivací (mletí, drcení).

Energeticky výhodnější je druhý případ. Mimo to se zabrání tvorbě případných povlaků na tuhé fázi, které by zpomalovaly proces loužení, neboť se reagující povrch stále obnovuje. [3]

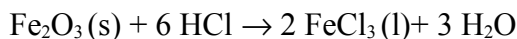
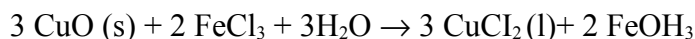
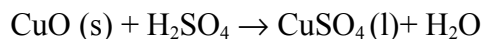
### 7.3 Přehled loužících procesů

- jednoduché rozpouštění – uplatňuje se u krystalických minerálů s iontovou vazbou nebo s velmi polární krystalickou mřížkou. Působení polárních molekul vody spolu s tepelnou energií iontů v mřížce zabezpečí rozrušení mřížky a zvětšení vzdálenosti mezi ionty.





- b) rozpouštění jako výměnná reakce – jedná se o výměnnou reakci mezi oxidy kovů nebo solí a kyselinou, zásadou nebo roztokem soli.

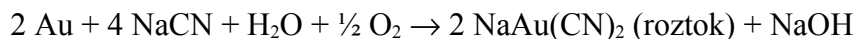


- c) rozpouštění spojené s oxidací kationu nebo anionu – chemické vazby se v krystalické mřížce narušují změnou elektronického složení atomu, rozměru atomu, tím dochází i k přeměně síly a charakteru reakce mezi atomy. Výsledkem je tvorba nové sloučeniny.

např. pro uran

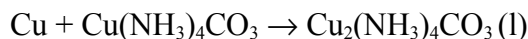
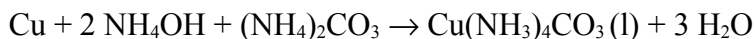
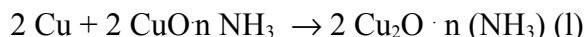
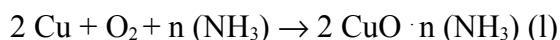


př. rozpouštění spojené s oxidací



- d) rozpouštění spojené s tvorbou rozpustných komplexů – proces je charakterizován vysokou selektivností.

např. amoniakální loužení kovové mědi



Nejčastějšími loužícími činidly je voda,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ . Pokud je jalovinou uhličitán, není vhodné použít na loužení kyselinu.

Mnohé minerály, např. kamenná sůl ( $\text{NaCl}$ ), sylvin ( $\text{KCl}$ ), karnalit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), skalice modrá ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), se rychle rozpouští za normální teploty ve vodě.

V roztocích kyseliny sírové se rozpouští přírodní měď, oxidy zinku a mědi, celestin

( $\text{SrSO}_4$ ). V roztocích kyseliny chlorovodíkové se rozpouští sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), molybdenit ( $\text{MoS}_2$ ), dioplas ( $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$ ). Některé minerály se rozpouští ve čpavku, např. wolframit [ $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{WO}_4)$ ], erytrin [ $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ]. V roztocích alkálií se rozpouští bauxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a zinkit ( $\text{ZnO}$ ), v roztocích sulfidu sodného a chloridu železnatého se rozpouští cinabarit ( $\text{HgS}$ ), antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), pyrargyrit ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ). Vodným roztokem síranu železitého lze loužit sulfidy těžkých neželezných kovů. [3]

## 7.4 Technika chemického loužení rud

### 7.4.1 Loužení průsakem – perkolace

Používá se ke zpracování rud, které jsou lehce loužitelné při poměrně hrubém mletí, které umožňuje prosakování roztoku poměrně velkou vrstvou rudy.

Podle zrnitosti zpracovávaného materiálu se rozlišuje:

1. loužení kusového materiálu, který je získán dvojstupňovým nebo trojstupňovým drcením. Používá se při zpracování rud mědi.
2. loužení hrubých písků, které jsou získány vytříděním ze rmutu po rozemletí. Používá se při zpracování rud zlata.

#### Průsaková rychlost

Je základním parametrem loužení materiálu loužícím roztokem. Je vyjádřena snížením úrovně hladiny roztoku nad pískovou náplní v nádobě za jednotku času ( $\text{cm}$ ,  $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Rychlost prosakování závisí na pórovitosti materiálu, stupni jílovitosti a výšce náplně v nádrži.

Dostatečnou rychlostí prosakování při loužení drobného materiálu je  $3 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ , vhodnou rychlostí pro začátek je minimálně  $8 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Platí vztah:

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \cdot 100\%$$
$$\varepsilon = \rho_0 \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \cdot 100\%$$

kde  $\varepsilon$  je pórovitost (%)

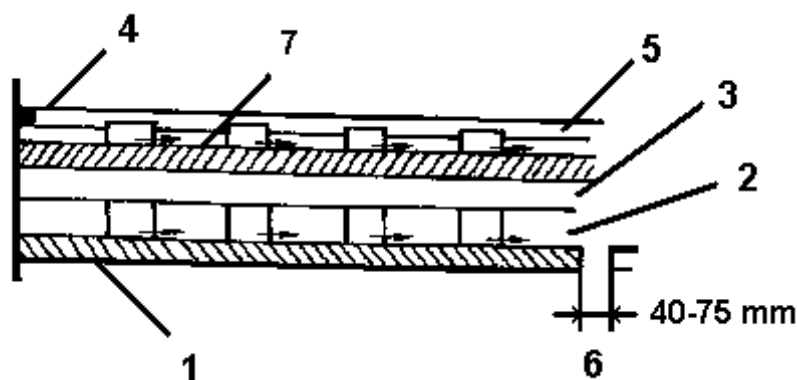
$\rho$  je hustota ( $\text{g.cm}^3$ )

$\rho_0$  je objemová hmotnost ( $\text{g.cm}^3$ )

Podstatný význam pro charakteristiku pórovitosti má způsob plnění (mokrý nebo suchý) a uložení částic (volné nebo těsné – stlačením, setřepáním). [3]

### Zařízení pro loužení

Loužení průsakem se provádí v dřevěných nebo ocelových nádržích válcovitého nebo pravoúhlého tvaru s plochými dvojíty dny pokrytými filtrační látkou, viz obr. č. 11. Nádrže pojmu podle velikosti 25 až 800 tun rudy.



Obr. 11 Filtrační dno perkolační nádrže [3]

1 – dno, 2 - první řada trámů, 3 - druhá řada trámů, 4 - těsnící vložky, 5 - ochranná vrstva, 6 - vypouštěcí otvory, 7 - filtrační vrstva

Ocelové nádrže se vyrábí z tlustých ocelových plátů, švy se sváří nebo nýtují. Výhodou ocelových nádrží je vyšší trvanlivost než u dřevěných, neboť do sebe nevsáknou roztoky. Dřevěné nádrže se vyrábí z dobře vysušených dřevěných desek. Nejčastějším materiálem je borovice nebo bílá jedle. Tloušťka desky bývá 60 až 100 mm, šířka 150 až 200 mm. Utěšňují se stažením ocelovými obručkami, jejich počet, velikost i umístění se volí podle statického přepočtu kádě.

Základem flitru je plošina z dřevěných trámů položených v rozmezí 1 m, na nich jsou příčně položeny trámy v rozmezí 150 mm. Na ně se pokládá pokrývka filtrů a konopné rohože. Plátno je chráněno před poškozením mříží. [3]

## **7.5 Loužení promícháváním - agitate**

Tento způsob loužení je účinnější než loužení perkolací. Používá se pro jemnozrnné rudy. Zařízení pro loužení se nazývají agitační nádrže.

Jedním ze základních činitelů určujících náklady na loužení rmutu je specifická spotřeba energie. Jsou známy dva způsoby loužení:

1. přerušované – používá se přerušované čerpání do souběžně pracujících loužících nádrží. Po zpracování se rmut přečerpává do sběrných nádrží a loužicí se opět naplní novými dávkami rmutu.
2. nepřetržité – rmut postupuje řadou za sebou napojených loužících nádrží. V těch je intenzivně promíchán, poté přetéká samospádem z jedné kádě do druhé. Pokud samospád není možný, musí se použít čerpadla.

Výhody: - probíhá automaticky

- méně pracovníků obsluhy
- menší mohutnost čerpadel a motorů
- výhodnější využití loužících nádrží

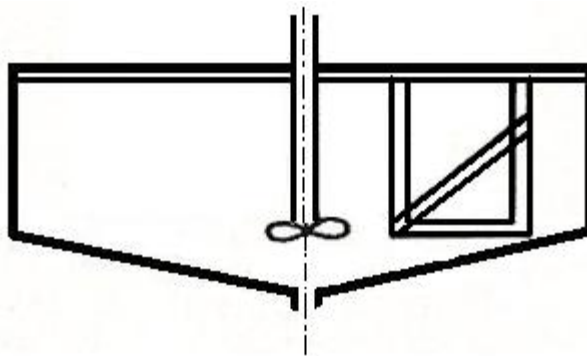
Podle způsobu promíchávání rmutu se nádrže dělí na:

1. mechanické
2. pneumatické
3. kombinované

ad 1. Příkladem mechanického promíchávání je nádrž s vrtulovou míchačkou, viz obr. č. 12.

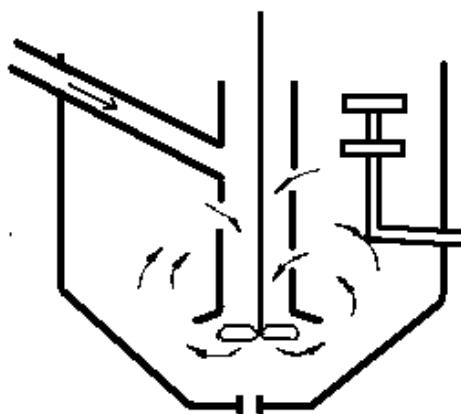
Vrtulová míchačka je umístěna válcové nádrži se závěsnými přihrádkami, zabraňujícími otáčení rmutu. Vytváří také středové nasávací nálevky při obvodovém převýšení rmutu, který se převaluje do střední části kádě. Rmut dopadá na dno a proudí po stranách k povrchu. Tímto dochází k intenzivnímu promíchávání se vzduchem.

Vrtule, která se otáčí 80 až 100 otáček za minutu, je umístěna 1/3 výšky ode dna. Dno je směrem ke středu skloněno.



Obr. 12 Loužicí nádrž s mechanickým promícháváním s vrtulovou míchačkou [3]

Dalším typem je loužicí nádrž s nasávacím míchadlem, viz obr.č.13. Nad míchadlem je štít, který jej chrání před usazováním rmutu při přerušení míchání, zmenšuje tření a zamezuje tvorbě velkých vírů. Tím se sníží celková potřeba energie.



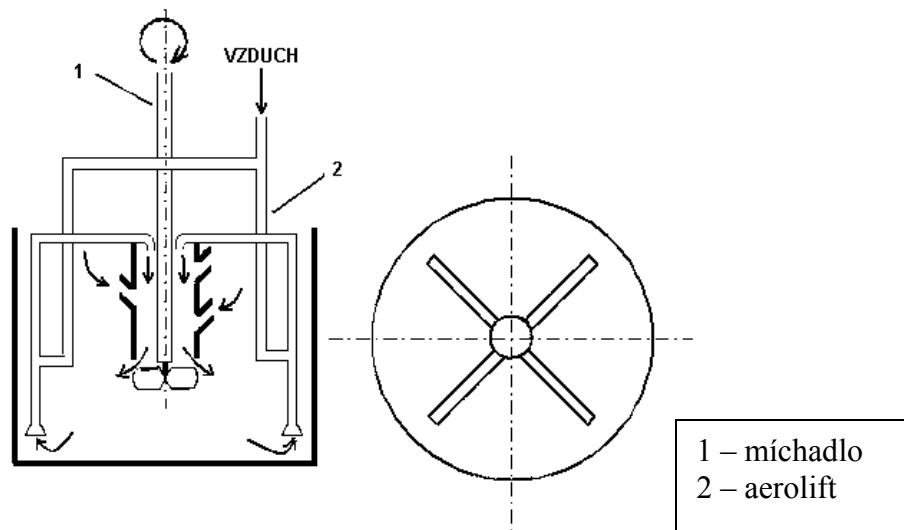
Obr. 13 Loužicí nádrž s nasávacím míchadlem [3]

ad 2. Příkladem pneumatického promíchávání je loužicí nádrž s centrálním pneumatickým promícháváním.

Rmut se promíchává ve vysoké cylindrické nádrži s kuželovým dnem systémem mamutího čerpadla – aeroliftu. Při plnění se do nádrže vhání obvodovými rourami vzduch, aby se zamezilo sedimentaci rmutu. Poměr výšky kádě k průměru je 5:1, někdy se tento poměr zmenší na 3:1. Kuželovité dno svírá s vodorovnou rovinou úhel  $60^\circ$ . Nad středem kádě je upevněna z obou stran otevřená roura, která jen o kousek převyšuje hladinu rmutu. Do ní vede přívodní roura na stlačený vzduch pro aeroliftní provzdušňování.

ad 3. Příkladem kombinovaných loužících zařízení jsou cylindrické loužicí nádrže s vrtulovým míchadlem a okrajovým aeroliftem, viz obr. č. 14.

Rmut se mechanicky promíchává vrtulovým míchadlem, jehož hřídel prochází středovou vratnou rourou. V její stěně jsou otvory pro cirkulování rozvřeného rmutu. Část množství rmutu cirkuluje pomocí čtyřramenného aeroliftního zařízení, které jej čerpá u dna. [3]



Obr. 14 Loužicí nádrž s pneumaticko-mechanickým promícháváním [3]

## 7.6 Loužení za tlaku – v autoklávech

Autoklávy jsou uzavřené loužicí nádrže, které pracují za zvýšeného tlaku a teploty, která převyšuje teplotu varu při atmosférickém tlaku. Využívají se např. pro loužení wolframových koncentrátů nebo výrobu hliníku (Bayerova metoda).

Autoklávy jsou:

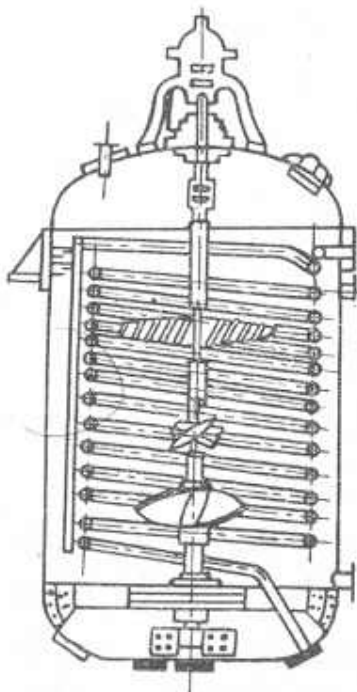
- horizontální – s povrchovým zahříváním a mechanickým mícháním
- vertikální – s vnitřním zahříváním ostrou parou

Vertikální autokláv, viz obr. č.15, se naplní otvorem ve stropě. Poté se otvor uzavře a zespodu se přivede ostrá pára, která rmut současně promíchává a ohřívá. Tlak ostré páry bývá zpočátku 1,2 MPa, poté se tlak zvýší až na 1,5 MPa. Po ukončení loužení se uzavře i spodní otvor a otevře se ventil na vnějším vyústění středové roury, kterou se autokláv vyprazdňuje působením tlakového polštáře páry nad hladinou rmutu.

Autoklávy pracují periodicky podle cyklu:

plnění – ohřívání – vzrůst tlaku a loužení – vyprazdňování

Pro plynulou činnost jsou potřebné alespoň tři cyklicky pracující autoklávy. [3]



Obr. 15 Vertikální autokláv s nepřímým ohřevem [24]

## **8 Příprava výluhu ke srážení**

Výluh, který se získává loužením, bývá velmi znečištěný jemnými zrníčky jaloviny z loužené rudy. Před srážením je třeba tyto částičky odstranit, a to např. zahušťováním nebo filtrací.

Pokud mají částičky koloidní rozměry, zvyšuje se jejich sedimentace koagulací anorganickými elektrolyty nebo flokulací organickými makromolekulárními sedimentačními reagensy.

K zahušťování se používají diskontinuálně pracující sedimentační nádrže, převážně čtyřúhelníkového půdorysu, nebo kontinuálně pracující kruhové zahušťovače s mechanickým nepřerušným shrabováním sedimentu k vynášecímu otvoru ve středu kuželovitého dna kruhového zahušťovače. K oddělení tuhé fáze od kapalné se v chemické úpravě používají různé konstrukce podtlakových i přetlakových filtrů.

Do výluhu se často dostanou i vedlejší produkty loužení. Ty je třeba odstranit. K tomu se využívají extrakční a iontovýměnné reakce. [3]

### **8.1 Extrakce organickými rozpouštědly**

Základní technologické termíny používané v technologii extrakce organickými rozpouštědly:

Extrakční činidlo – je rozpustné v organických kapalinách (organické kyseliny, alkoholy, estery, ketony, aminy a jiné).

Organická ředidla – např. petrolej, xylol, lehký olej. Organické ředidlo má za úkol zmenšovat zahuštění, viskozitu extrakčního činidla a jeho ztráty. Pokud se použije jako extrakčního činidla amin, jako ředidlo se použije petrolej s triethylenglykolem nebo oktylalkoholem. Jiná ředidla jsou diizopropylester, polyalkylbenzol apod.

Vysolovadlo – je to anorganická látka (obvykle elektrolyt), vylepšující ukazatele extrakce - obvykle přispívá k tvorbě extrahovatelných komplexů. Vysolovací reagenty podporuje dehydrataci iontů extrahovaného iontu a jeho solvataci molekulami extrakčního činidla.

Extrakt - organická fáze po extrakci.

Rafinát - vodní fáze po extrakci.

Reextrakt – vodní fáze získaná reextrakcí kovu z extraktu do vodné fáze (odpad). [3]

Kapalinová extrakce se v hydrometalurgii používá jako selektivní separační metoda k izolaci a koncentrování cenných složek z vodných roztoků pomocí organických látek.

Vodné roztoky obsahující látku (v nízkých koncentracích spolu s dalšími látkami) se smíchají s organickými roztoky obsahujícími extrakční činidlo. Látka reaguje s činidlem za vzniku chemické sloučeniny, která je rozpustnější v organické fázi než ve fázi vodné. Sloučenina přejde do organické fáze a opět se smíchá s vodným roztokem, reextrahuje se. Tímto se látka, která nás zajímá, vrací do „nové“ vodné fáze v čisté formě. Její obsah bývá často 10-100 krát vyšší než v původní vodné fázi. Organický roztok se vrací k další extrakci buďto přímo nebo až po regeneraci. [9]

Základní schéma extrakčního procesu je, viz. obr. č. 16.





Obr. 16 Schéma kapalinové extrakce podle Zelikmana [3]

Výhody kapalinové extrakce:

- možnost použití různorodých ředidel, extrakčních činidel i vodných roztoků
- rychlost procesu
- zjednodušení technologických operací
- možnost zavedení automatizace
- zvýšení účinnosti separačního procesu a čistoty produktu

Nevýhody kapalinové extrakce:

- toxicita a hořlavost organických ředidel
- vysoká cena chemikálií
- vysoké náklady na zajištění bezpečnosti procesu
- vliv na životní prostředí [9]

V průmyslovém rozsahu se začala poprvé používat kapalinová extrakce při získávání dusičnanu uranylu na výrobu kovového uranu pro palivové články. Po tomto úspěchu se extrakce vodnými rozpouštědly podstatně rozšířila i na jiné kovy.

Při výběru extrakčního činidla se zohledňuje více faktorů. Nejvýznamnější jsou:

- a) dostatečně velká selektivita vůči extrahovanému kovu
- b) rychlé dosažení extrakční rovnováhy
- c) stálost extrakčního činidla vůči používaným chemikáliím

- d) extrakční činidlo nesmí tvořit těžko oddělitelné emulze. Oddělení organické a vodní fáze má být rychlé a úplné.
- e) dostupná cena extrakčního činidla
- f) hořlavost, toxicita a extrakční kapacita extrakčního činidla.

Hlavní oblast využití extrakce organickými rozpouštědly je v průmyslu uranu, india, thalia, germania, teluru, wolframu, mědi, dále při rozdělování kobaltu (Co) a niklu (Ni), tantalu (Ta) a niobu (Nb), zirkonu (Zr) a hafnia (Hf), molybdenu (Mo) a rhenia (Re). [3]

### **8.1.1 Základní typy extrakčních procesů**

Podle způsobu extrakce a reakcí, které při extrakci probíhají, rozeznáváme čtyři skupiny:

1. jednoduché fyzikální rozdělení - extrakce není doprovázena chemickou reakcí
2. extrakce kyselými extrakčními činidly – extrakce kationtů kovů organickými kyselinami nebo jejich solemi a chelatotvornými extrakčními činidly.

Mechanismus extrakce spočívá v záměně vodíku nebo kationtu extrakčního činidla za kation extrahovaného kovu.

K nejrozšířenějším kyselým extrakčním činidlům patří alkylfosforečné kyseliny (di-2-ethylhexylfosforečná kyselina). [9]

3. extrakce bazickými extrakčními činidly – aminová extrakce
- Ke skupině bazických extrakčních činidel patří primární, sekundární a terciární aminy a kvartérní báze.

V nejjednodušším případě je aminová extrakce popisována jako heterogenní reakce, začínající tvorbou soli aminu v organické fázi a následující výměnou anionu soli aminu za anion z vodného roztoku, nebo extrakce může probíhat adičním mechanismem. [9]

4. extrakce neutrálními extrakčními činidly

Do skupiny neutrálních extrakčních činidel patří: alkoholy, ketony, estery fosforečných nebo arseničných kyselin (nejrozšířenější tri-n-butylfosfát TBF),

trialkylfofinoxidy  $R_3PO$  a dialkylsulfoxidy  $R_2SO$ . Všechna uvedená činidla mají v molekule polární skupiny obsahující kyslík.

Neutrální extrakční činidla mohou extrahovat z vodných roztoků jak kationty kovů, tak i komplexní anionty kovů, a to solvatačním, hydratačně-solvatačním, nebo oxoniovým mechanismem. [9]

Kvantitativní ukazatel extrakce je rozdělovací poměr  $D$ , extrakční konstanta  $K$ , separační faktor  $\beta$  a stupeň extrakce  $E$ .

Rozdělovací poměr  $D$  – poměr celkové koncentrace organické soli a soli vodní fáze.

$$D = \frac{\sum c_{org}}{\sum c_{vod}}$$

Separací faktor  $\beta$  – je roven podílu rozdělovacích poměrů dvou různých látek

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}$$

Stupeň extrakce  $E$  – procenta látky převedené do organické fáze z celkového množství látky v obou fázích.

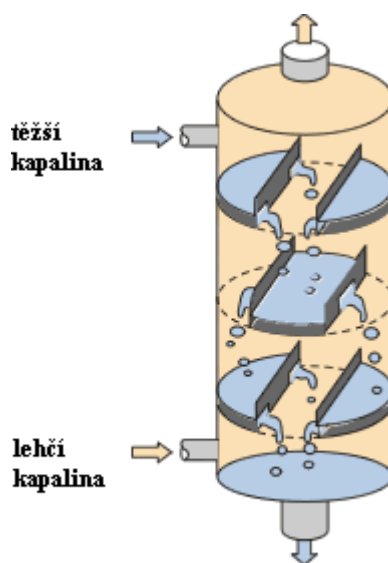
$$E = \frac{c_{org} \cdot 100}{c_{org} + c_{vod}} = \frac{\frac{c_{org}}{c_{vod}} \cdot 100}{\frac{c_{org}}{c_{vod}} + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1} \quad [9]$$

### 8.1.2 Zařízení pro extrakci

Proces extrakce bezvodými rozpouštědly se skládá ze dvou částí. Z disperze organické fáze do fáze vodní a následného rozdělení vniklé disperze v důsledku rozdílných hustot obou fází. Účinnost extrakčního procesu závisí na velikosti mezifázového povrchu, tzn. na stupni disperze jedné fáze do druhé.

Přístroje, ve kterých nastává disperze organické fáze do vodného roztoku, extrakce a opětovné rozdělení obou fází, se nazývají extrakční kolony. Příkladem je etážová extrakční kolona, viz obr. č. 17.

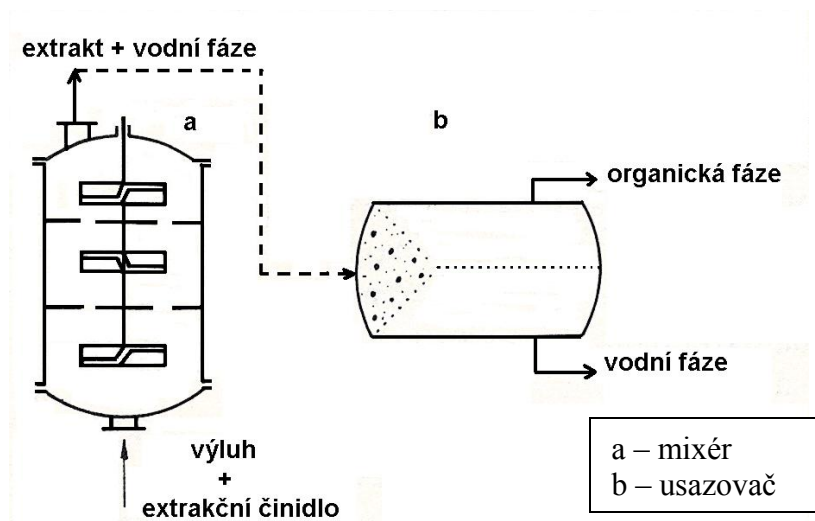
Je to vysoká válcovitá nádrž s přihrádkami. Organická fáze se přivádí do spodní části a vodní roztok, který je těžší, se přivádí do kolony v horní části. Těžší kapalina stéká po přihrádkách, na jejich okrajích odkapává, čímž se dosáhne lepšího rozptýlení obou kapalin. Dispergování se zintenzivní zvýšením turbulence obou fází, dodáním mechanické energie buď ve formě pulzačního pohybu obsahu kolony nebo mechanickým mícháním. [3]



**Obr. 17 etážová extrakční kolona [25]**

Pro extrakci kapalin s velkým mezifázovým napětím jsou vhodné stupňovité extraktory. Skládají se ze dvou částí, mixéru a usazovače, viz obr. č. 18. Ty jsou konstruovány buď samostatně nebo tvoří celek (kompaktní extraktory). Obě kapaliny se přivádí do mixéru zespoda, kde se promíchávají lopatkovými míchadly. Emulze se přečerpává do usazovače, kde se oddělí tuhá těžká fáze od lehké.

Spojením tří až čtyř kompaktních extraktorů, které pracují za sebou, vzniká v průmyslu často používaný komorový extraktor. [3]



Obr. 18 stupňovitý extraktor [3]

## 8.2 Metody srážení užitkové složky

Jednou z hlavních operací v hydrometalurgii, která je určující pro celkovou úspěšnost procesu, je srážení kovů nebo jejich sloučenin z roztoků.

Výběr vhodné metody ovlivňuje řada činitelů, např.:

- charakter výchozí suroviny
- přítomnost zdroje zásobování elektrickým proudem a cena elektrické energie
- složení roztoků získaných při loužení
- cena činidel
- jakost (čistota) konečného produktu
- bezpečnost a zdraví obsluhujících zaměstnanců [3]

V praxi se používají tyto způsoby srážení:

- elektrolyza - srážení jednosměrným proudem. (srážení z roztoku Cu, Zn, Cd, Mn)
- cementace – je založena na substitučních reakcích (srážení Au z kyanizačních roztoků, Zn, Cu)
- hydrolýza
- srážení chemickými činidly
- srážením ohřevem v destilátorech
- získávání chemických sloučenin kovů krystalizací
- srážení adsorpcí [10]

Z uvedených způsobů se v praxi nejčastěji používá cementace a elektrolýza.

### **8.2.1 Elektrolýza**

1. elektrolytické srážení – k získání kovů z roztoku po loužení rud, např. Zn, Mn, Cu, Cd.
  - zaručuje kovy nejvyšší čistoty.
  - je energeticky méně výhodný než rafinace.
  - většinou se pracuje s méně čistými roztoky než při rafinaci, což má za následek korozi, špatné rozpouštění katodové usazeniny a snížení výtěžku na jednotku proudu a energie.
2. elektrolytická rafinace – používá se k získání čistých kovů z kovů surových.
  - při této metodě se používají rozpustné anody, které se rozpouští vlivem působení proudu. Katody jsou nerozpustné, slouží pouze jako přenašeče proudu v elektrolytu a na vybíjení kationtů.
  - při elektrolytické rafinaci má elektrolyt téměř stálé složení. [3]

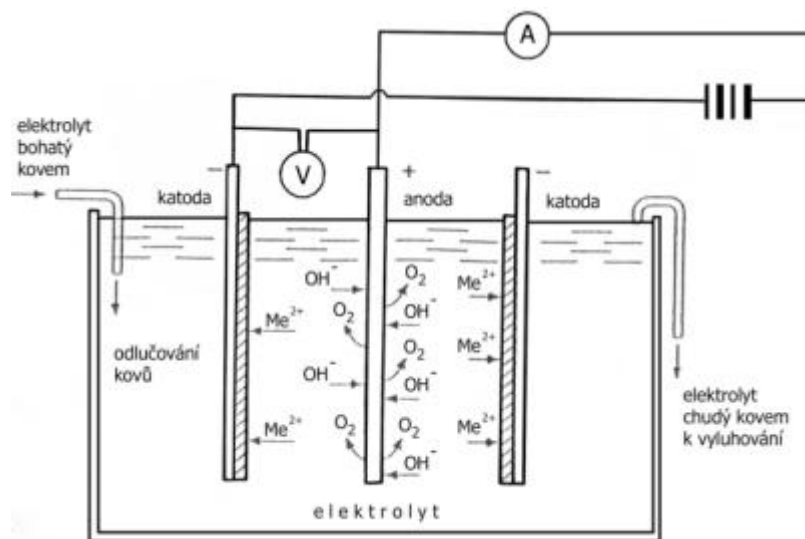
Podstatou elektrolýzy jsou dva Faradayovy zákony.

Při elektrolytickém srážení kovů je důležitá koncentrace elektrolytu. Čím je roztok koncentrovanější, tím je krystalická sraženina hustější a jemnější. Snižováním koncentrace elektrolytu je sraženina méně hustá, až je nakonec sypká, práškovitá, lehce se odlupující od katody.

Zařízení na elektrolýzu mají různou konstrukci. Mohou být dřevěné, poolovené, železobetonové s asfaltovou vystýlkou, koupel s otáčivými katodami (pro Cd), s diafragmaty (pro Mn). Elektrolyzátor pro elektrolýzu mědi a niklu má tvar žlabu délky 20 m, šířky 1 m a hloubky 1,3 m. Železobetonový žlab může být vyložený olovem nebo asfaltem. Na bočních stěnách žlabu, na kterých jsou na dřevěných izolátorech vodiče stejnosměrného proudu, visí za sebou elektrody. Elektrody se zapouštějí nebo vytahují pomocí jeřábů.

Anody jsou z olova, které obsahuje 7 až 8 % antimonu. Katody, na kterých se sráží měď, jsou z měděných fólií. Na elektrolytické srážení manganu se používají elektrolyzéry

s diafragmou, aby se izolovala katodová sraženina od kyselého anolytu, který by rozpouštěl kovový mangan. Diafragmy jsou plátna, které ohraničují prostor kolem anod. [3]



Obr. 19 Elektrolyzér [30]

### 8.2.2 Cementace

Cementace je elektrochemický proces, založený na reakcích vytěsňování ušlechtilějšího kovu z roztoku méně ušlechtilého, často označovaný jako vnitřní elektrolýza. Průběh cementace je dán velikostí poměru elektrodových potenciálů. Vytěsňující kov musí mít elektrodový potenciál zápornější než vytěsňovaný.

$$\varphi_{0\text{Me}2} < \varphi_{0\text{Me}1}$$

Postupem cementace se koncentrace kovu v roztoku mění, tím se mění i hodnota potenciálu. Proces bude probíhat až do ustanovení rovnováhy potenciálů, kdy:

$$\varphi_{0\text{Me}1} = \varphi_{0\text{Me}2}$$

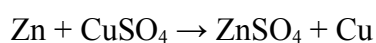
V některých případech se termodynamická rovnováha nedosáhne kvůli kinetickým těžkostem. Např. železo se nevycementuje zinkem při normální teplotě (20 °C), protože při této teplotě je rychlost reakce velmi nízká. [3]

### Řada napětí kovů

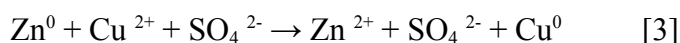
Pro většinu kovů se hodnoty normálních elektrodoých potenciálů určily pomocí pokusů. Pro některé, např. pro alkalické kovy a kovy alkalických zemin, se vypočítaly teoreticky, neboť bylo obtížné jej stanovit pokusem.

V řadě napětí jsou výše postavené kovy méně ušlechtilé a nižší kovy ušlechtilejší.

Jestliže ponoříme méně ušlechtilý kov do roztoku soli ušlechtilejšího kovu, probíhá stejný proces jako v galvanickém článku: kov, který má zápornější potenciál, vytěsňuje z roztoku kov s kladnějším potenciálem, sám přitom přechází do roztoku. Dáme-li např. do roztoku síranu měďnatého zinkový plíšek, začne se na něm vylučovat měď a zinek přechází do roztoku.



Probíhající chemický proces se skládá z odevzdávání elektronů jednoho prvku druhému podle rovnice:



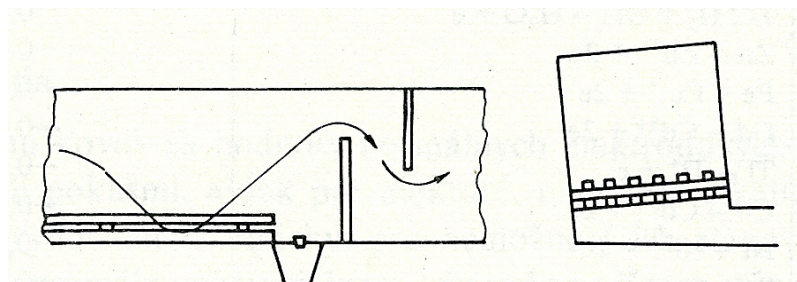
### **Zařízení na cementaci**

Srážení mědi z roztoku železným šrotem je možno provádět periodicky nebo nepřetržitě. Periodická srážení probíhá v bubnech, nádržích a ve válcovitých nádobách (cementační hrušky).

Nepřetržitá cementace se provádí ve žlabech nebo cementačních kuželech.

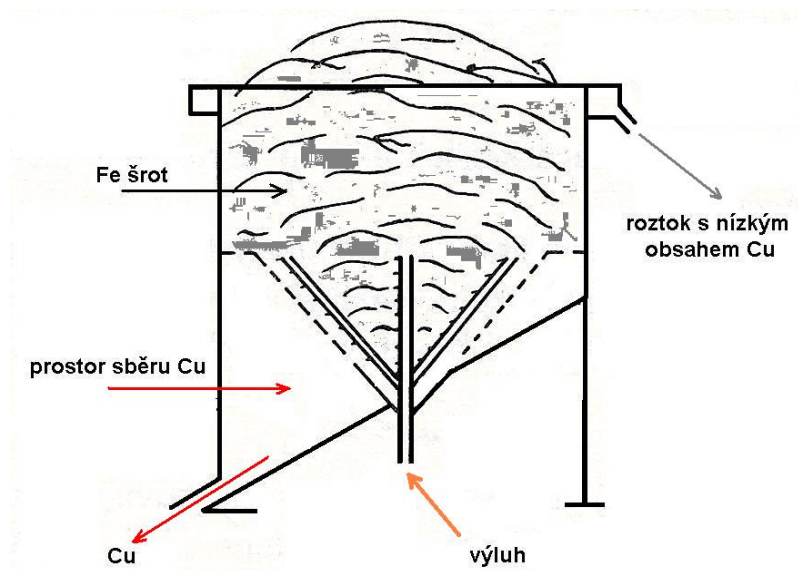
Cementační žlaby jsou široké 0,3 až 3 m, hluboké 0,5 až 1,5 m. Po délce žlabu jsou zabudované příhrádky, aby roztok mohl střídavě přetékat pod a nad příhrádkou, viz obr. č. 20. Na dně žlabu jsou mřížky vytvářející pomocné dno na uložení železného šrotu. Cementační měď prochází při natřásání železného šrotu mezerami mřížky, shromažďuje se na dně žlabu, odkud je periodicky vymývána proudem vody pod tlakem do příčných vynášecích kanálů. Dřevěné cementační žlaby mají možnost regulace úklonu, čímž se mění také rychlost průtoku a doba styku činidla s roztokem. Plnění a vyprazdňování železného šrotu a cementační usazeniny se obsluhuje ručně. [3]





Obr. 20 Cementační žlab [3]

Cementační kužel je válcová nádrž o průměru 4,2 m, výšky 7,2 m, ve které je zabudovaný kužel s průměrem a výškou 3 m, obrácený vrcholem dolů, viz. obr. č. 21. Dno má sklon 45°, což umožňuje odvádění cementační mědi. Horní rozšířená část kužele je ze síta z nerezavějící oceli, kterým propadají odloupené částčky mědi a klesají k nakloněnému dnu válce.



Obr. 21 Cementační kužel [3]

Ve spodní části kužele je přívodní potrubí, které je rozvětveno na 6 rour s dýhami tangenciálně nasměrovanými ke stěně kužele. Tím se umožňuje dosáhnout vířivého pohybu při vhánění měďného roztoku. Vnitřní kužel a prostor nad sítím z nerezavějící oceli je vyplněný drceným odcínovaným železným šrotem. Železo je nahromaděno nad vrchní okraj válce a jeho velká hmotnost se uplatňuje jako účinný prostředek k udržení teploty, čímž se zvyšuje reakční rychlost srážení. Vstřikování výluhu způsobuje nejen

rychlé srážení mědi, ale napomáhá také odstraňovat kovovou měď z povrchu železa, a tím obnovovat jeho aktivní povrch. Takto získaná cementační měď má větší čistotu než měď získaná pomocí cementačních žlabů. Obsah mědi se pohybuje okolo 90 až 95 %, obsah železa, křemíku a hliníku jsou pod 1 %. Výtěžnost mědi v tomto zařízení dosahuje 95 %.

[3]

Mezi novější cementační zařízení patří cementátory s „fluidní vrstvou prášku“ a pulzační cementátory.

Fluidní stav vrstvy se vyvolá stoupajícím proudem roztoku přiváděného do spodní části aparatury. Velký specifický povrch kovu cementátoru, velká rychlost přemísťování tuhých částic, případně kapaliny v důsledku stálé cirkulace částic a stálé obnovování tuhé fáze podporují zvyšování procesu a snižují ztráty prášku.

Vysoce efektivním pro cementaci je pulzační cementační přístroj. Používá se pro cementační očištění zinkového elektrolytu od iontů mědi a kadmia. Roztok, který se má očistit, se přivádí do spodní části kolony, přechází vrstvou granulovaného kovu cementátoru (Zn) a stoupá směrem nahoru k filtru. Vibrační diafragmy se dosahuje velká rychlost toku a současně i odstranění vycementovaného kovu z povrchu granul zinku. Produkty cementace se vynášejí z přístroje spolu s roztokem. Průmyslový pulzační přístroj na očištění zinkového elektrolytu od mědi a kadmia zpracuje při objemu  $1 \text{ m}^3$   $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  roztoku a sníží obsah mědi z 2 až  $6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  na stopový obsah. [3]

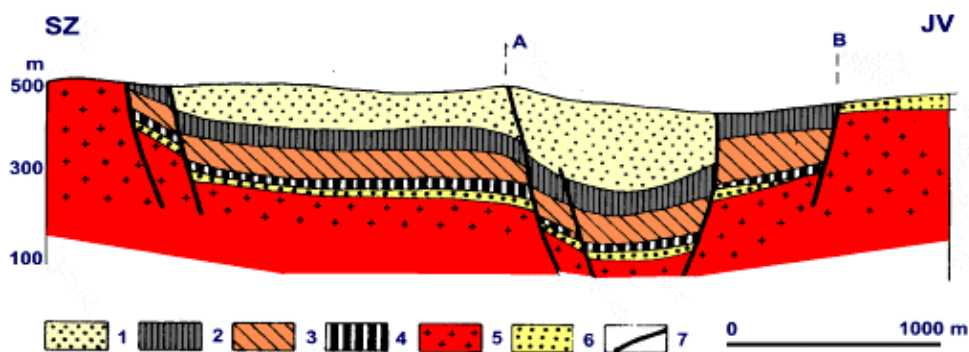
## Experimentální část

### 9 Charakteristika ložisek materiálů

Pro ověření možnosti získávání hliníku chemickým loužením byly zvoleny vzorky slabě bitumenního karbonického jílovce a tufu ze Sokolovské pánve (lom Družba). Dále pak vzorek bentonitu „vysoce kvalitního“ z Mostecké pánve (ložisko Černý vrch – Braňany II.).

Lom Družba se nachází v dobývacím prostoru [Nové Sedlo](#). Je v provozu již od roku 1897, kdy se zde začalo hlubinně dobývat uhlí, od roku 1960 se uhlí dobývá povrchově. Je nejmenší lomovou [hnědouhelnou](#) lokalitou v ČR s roční produkcí 2 mil. tun uhlí. Stejně jako na sousedním [lomu Jiří](#) se zde těží [sloj Antonín](#), kde její [mocnost](#) dosahuje v průměru 35 m. [Skrývka](#) je zakládána na [Smolnickou výsypku](#) a do budoucna se počítá pouze s vnitřní výsypkou.

Maximální životnost lomu Družba se pohybuje mezi roky [2035](#) až [2043](#). Zbývá vytěžit přibližně 83 mil. t uhlí. Po ukončení těžby bude v rámci rekultivací zaplavena zbytková jáma spolu s lokalitou Družba a vznikne [jezero Jiří - Družba](#). [35]



Obr. 22 Geologický řez Sokolovskou pánví [36]

1 – cyprisové souvrství; 2 – slojové souvrství; 3 – vulkanogenní souvrství; 4 – souvrství sloje Josef; 5 – biotitická žula; 6 – starosedelské souvrství; 7 – zlomy (A – novosedelský zlom, B – sokolovský zlom)

Ložisko slabě bitumenního karbonického jílovce se nachází ve střední části souvrství, v podloží spodního karbonátového obzoru.



Obr. 23 Lom Družba s lokalizací ložisek jílovců cyprisového souvrství a tufu, foto Rojik P.



Obr. 24 Místo odběru slabě bitumenního karbonatického jílovce, foto Rojik P.

Vzorek tufu byl odebrán z novosedelského souvrství Sokolovské pánve, konkrétně z chodovské vrstvy, ze spodní hranice pemzového obzoru. Mocnost této vrstvy je 30-60 m. Charakteristickými horninami této vrstvy jsou tufy, tufové aglomeráty a rozplavené tufity, vše druhotně rozložené na horniny jílového vzhledu a následně zpevněné sideritem. [21] [22] [23] [26]



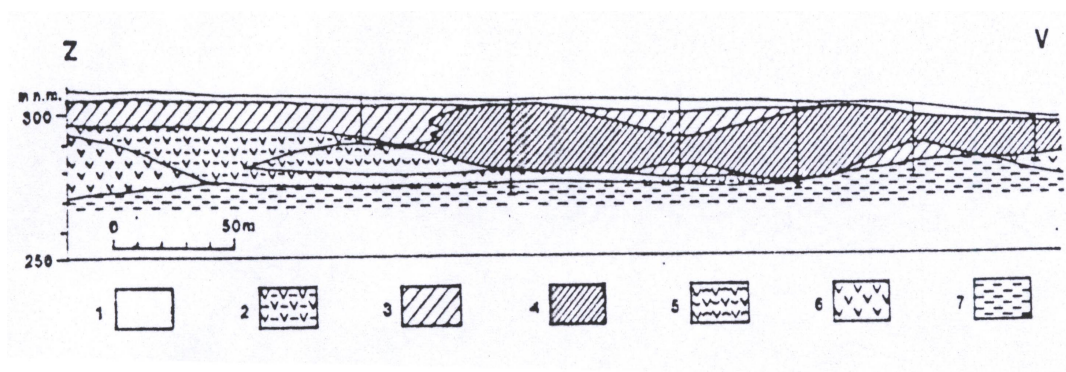


Obr. 25 Místo odběru tufu, foto Rojík P.

Vzorek bentonitu byl odebrán z ložiska Černý Vrch – Braňany II., který se nachází 9 km sv. od Mostu. Bylo objeveno jako volné pokračování ložiska Braňany I. roku 1953. V současnosti je již značně vytěžené.

Ložisko představují bentonity o mocnosti 3-20 m nad hladinou podzemní vody, překryté nadloží o mocnosti kolem 5 m. Je tvořeno převážně zjilovělými tufy, v okrajových částech byla matečnou horninou rozvětralá vulkanická hornina.

Zásoby bentonitu jsou odhadovány max. kolem 20 kt. Ložisko bude zanedlouho zcela opuštěno, tím zanikne poslední těžební prostor na bentonit v klasické mostecké oblasti. [37]



Obr. 26 Geologický řez ložiskem bentonitu Černý vrch u Mostu [4]

1 – hlíny (kvartér), 2 – zjilovělý tuf, 3 – bentonit nebilanční, jakosti 450 (bentonit „vysoce kvalitní“), 4 – bentonit jakosti 550 a vyšší, 5 – vulkanická brekcie, 6 – čedič, 7 – křídové sedimenty



Obr. 27 Ložisko Černý vrch – Braňany II., foto Rojík P.

## 10 Složení vzorků

### 10.1.1 *Slabě bitumenní karbonatický jílovec*

Slabě bitumenní karbonatický jílovec má světle zelenošedou barvu. Bitumen neboli živice, je směs fosilních voskových a pryskyřičných látek. Jsou to některé látky ze skupiny uhlovodíků, které se tvoří v přírodě při pomalém rozkladu a zuhelnatění rostlinných hmot. Vzorek slabě bitumenního karbonatického jílovce obsahuje tmavší laminy, které jsou tenčí, jemnější a bohatší na kerogen. [21] [22] [23] [26]



Obr. 28 Slabě bitumenní karbonatický jílovec, foto Rojík P.

Vzorek slabě bitumenního karbonatického jílovce byl podroben mineralogickému a silikátovému rozboru. Mineralogický rozbor byl proveden v laboratoři Institutu geologického inženýrství, Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava.

Silikátový rozbor byl proveden v laboratoři Vysokoškolského ústav chemie materiálů Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Silikátové a mineralogické složení tohoto vzorku udávají tabulky č. 2 a 3.

Tab 2 Silikátový rozbor slabě bitumenního karbonatického jílovce

Silikátový rozbor v sušině v % hm.					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
41,50	17,00	1,49	9,01	2,88	2,40
Silikátový rozbor v sušině v % hm.					
MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZŽ*
0,122	<1	2,88	1,20	0,19	20,6

\* ztráta žíháním

Tab 3 Mineralogický rozbor slabě bitumenního karbonatického jílovce

Minerál	Obsah
	(%)
Amorfni (např. smektit, goethit, org. podíl)	29,10 ± 13,80
Anatas	1,16 ± 0,75
Kalcit	4,84 ± 1,20
Kaolinit	27,60 ± 11,10
Křemen	9,62 ± 1,50
Muskovit	14,50 ± 6,90
Ortoklas	11,28 ± 2,43
Siderit	6,69 ± 1,59

### 10.1.2 Tuf

Tuf je druh [horniny](#) ze [sopečného](#) popelu ([pyroklastika](#)), který byl vyvržen během [sopečné erupce](#) a postupem času sjednocený do jednolité mas. Na rozdíl od [tufitů](#), které vznikají [uložením](#) a zpevněním ve [vodě](#), jsou tufy zpevňovány na souši. Odlišují se od sebe také podle množství příměsí (např. [jílů](#)). Podle některých geologů je tuf na rozdíl od tufitů bez příměsí.

Jednoznačné zařazení tufů do seznamu druhů hornin je obtížné. Kvůli jejich sopečnému původu se občas řadí mezi [vulkanity](#), popřípadě mezi [magmatity](#). Vzhledem k dalším stádiím vzniku pyroklastik ([transport](#) vzduchem, sedimentace a následné zpevnění), je stejně oprávněné řadit tufy mezi [sedimenty](#). V současnosti jsou tufy spíše řazeny právě mezi sedimenty a to i z důvodů, že jejich klasifikace podle velikosti vulkanických úlomků je obdobná s klasifikací klastických sedimentů [38]

Tuf je relativně měkká zelenošedá hornina, která se dá dobře opracovávat. Neobsahuje pemzové pumpičky, obsahuje pouze základní hmotu tufu. Jedná se o jemnozrný (popelový) tuf charakteru bentonitu. [21] [22] [23] [26]



Obr. 29 Tuf, foto Rojík P.

Vzorek tufu byl podroben mineralogickému a silikátovému rozboru. Mineralogický rozbor byl proveden v laboratoři Institutu geologického inženýrství, Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava. Silikátový rozbor byl proveden v laboratoři Vysokoškolského ústav chemie materiálů Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava. Silikátové a mineralogické složení tohoto vzorku udávají tabulky č. 4 a 5.

Tab 4 Silikátový rozbor tufu

Silikátový rozbor v sušině v % hm.											
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZŽ*
44,10	2,91	20,60	11,40	0,052	0,84	1,30	<1	2,20	0,064	0,57	15,3

\* ztráta žiháním

Tab 5 Mineralogický rozbor tufu

Minerál	Obsah (%)
Amorfní (např. smektit, goethit, org. podíl)	55,30 ± 6,00
Anatas	3,16 ± 0,87
Kaolinit	18,90 ± 3,30
Ortoklas	12,01 ± 2,58
Siderit	10,58 ± 2,16

### 10.1.3 Bentonit „vysoce kvalitní“

Bentonit je měkká, velmi jemnozrná, nehomogenní, různě zbarvená hornina složená z podstatné části z jílového minerálu montmorillonitu, která vznikla většinou subakvatickým (vznikající pod vodou, podvodní) nebo subaerickým (žijící mimo vodu, ale



v trvale vlhkém prostředí) zvětráváním produktů bazického (v menší míře i kyselého) vulkanismu (hlavně tufů). Bentonit dále obsahuje další jílové minerály (kaolinit, illit, beidellit), Fe-sloučeniny, křemen, živce, sopečné sklo atd., které představují škodliviny a úpravou se pokud možno odstraňují. [39]

V nadloží jsou vyvinuty dva samostatné typy bentonitu, starší, bentonit „vysoce kvalitní“, se vyznačuje vysokou pevností při převlhčení, bobtnavostí, plastičností, viskozitou a kationtovou výměnou. Mladší typ bentonitu je „provozní směs“, který má vyšší bobtnavost, viskozitu a nízkou filtraci. V místech, kde dochází k překrývání obou typů bentonitu, je bentonit „vysoce kvalitní“ vždy spodní zatímco bentonit „provozní směs“ je vždy vrchní.

Bentonit „vysoce kvalitní“ reprezentuje nejkvalitnější, modrozelený bentonit. Bentonit „provozní směs“ je tvořen směsným vzorkem převážně žlutohnědého až žlutočerveného bentonitu. [21] [22] [23] [26]



Obr. 30 Bentonit „vysoce kvalitní“, foto Rojík P.

Vzorek bentonitů byl podroben mineralogickému a silikátovému rozboru. Mineralogický rozbor byl proveden v laboratoři Institutu geologického inženýrství, Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava. Silikátový rozbor byl proveden v laboratoři Vysokoškolského ústav chemie materiálů Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava. Silikátové a mineralogické složení tohoto vzorku udávají tabulky č. 6 a 7.

Tab 6 Silikátový rozbor bentonitu „vysoce kvalitního“

Silikátový rozbor v sušině v % hm.					
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO
45,90	3,68	10,60	13,3	0,104	2,40
Silikátový rozbor v sušině v % hm.					
CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZŽ*
2,18	<1	0,562	0,11	0,58	19,8

\* ztráta žiháním

Tab 7 Mineralogický rozbor bentonitu „vysoce kvalitního“

Minerál	Obsah
	(%)
Amorfni (např. smektit)	97,56 ± 1,38
Anatas	2,44 ± 1,38

## 11 Úprava materiálu pro loužení

Vzorky byly pomlety v laboratorním vibračním mlýnu typu VM4-386 (obr. č. 31). Z každého, takto upraveného vzorku se odebral reprezentativní vzorek (1 000,00 g), který se analyzoval na lab. sítích firmy Retsch (obr. č. 32) s okatostí síta 5 mm, 2 mm, 1 mm a 0,5 mm. Pro všechny laboratorní testy byla použita zrnitost pod 0,5 mm. Z výsledků síťové analýzy byly sestaveny zrnitostní křivky nadsítného a podsítného produktu. Výsledky síťové analýzy jsou zobrazeny v tab. 8 až 10 a graficky v grafech č. 1 až 3.



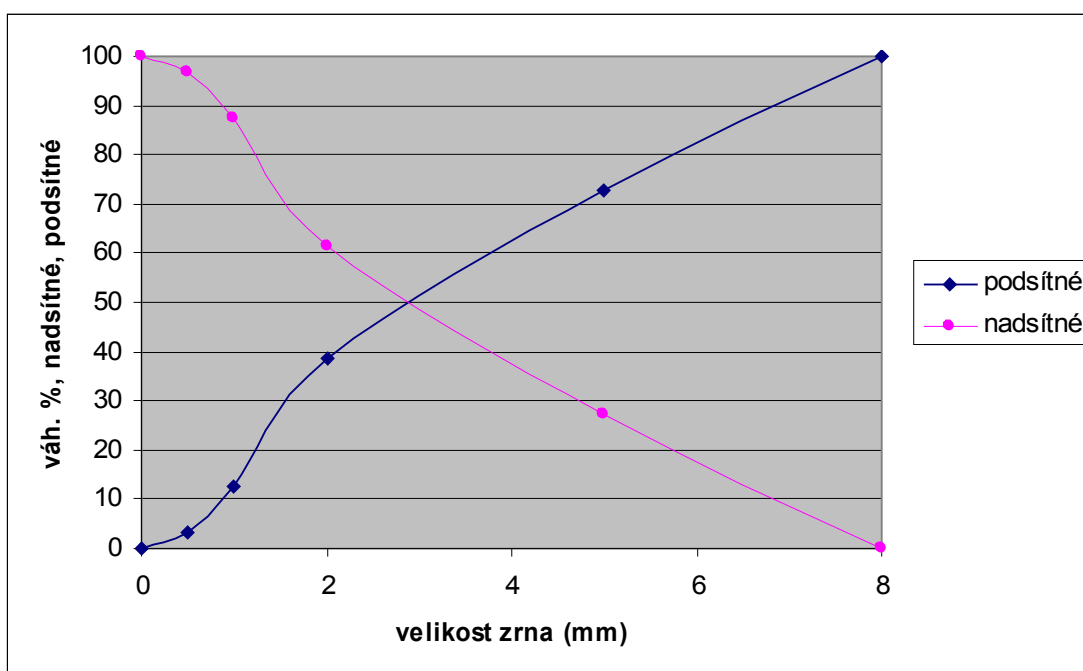
Obr. 31 vibrační mlýn typ VM4-386, foto autor



Obr. 32 Sítovací zařízení firmy Retsch, foto autor

Tab 8 Bitumenní jílovec

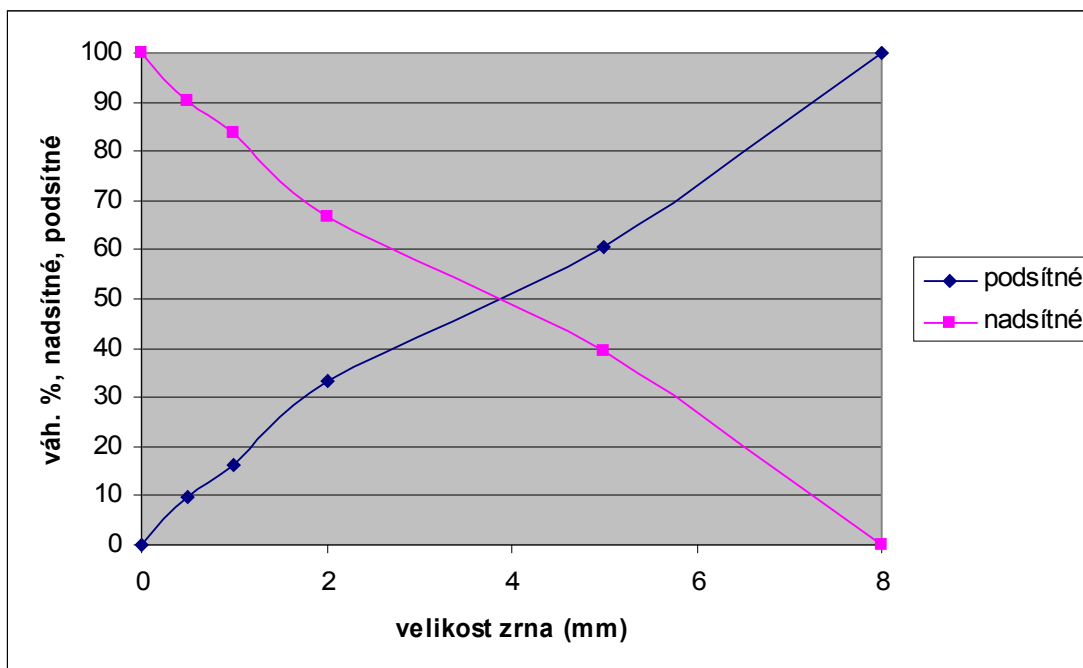
Okatost síta	Zrnitostní třída	Hmotnost	Výnos	Σ hmot. výnosu	
				podsít. prod.	nadsít. prod.
mm	mm	g	%	%	%
	-0,5	31,86	3,19	3,19	100,00
0,5	0,5 - 1	95,76	9,58	12,76	96,81
1	1 - 2	259,66	25,97	38,73	87,23
2	2 - 5	340,01	34,00	72,73	61,26
5	+5	272,71	27,27	100,00	27,27
	Σ	1000,00	100,00		



Graf 40 Zrnitostní složení bitumenního jílovce

Tab 9 Tuf

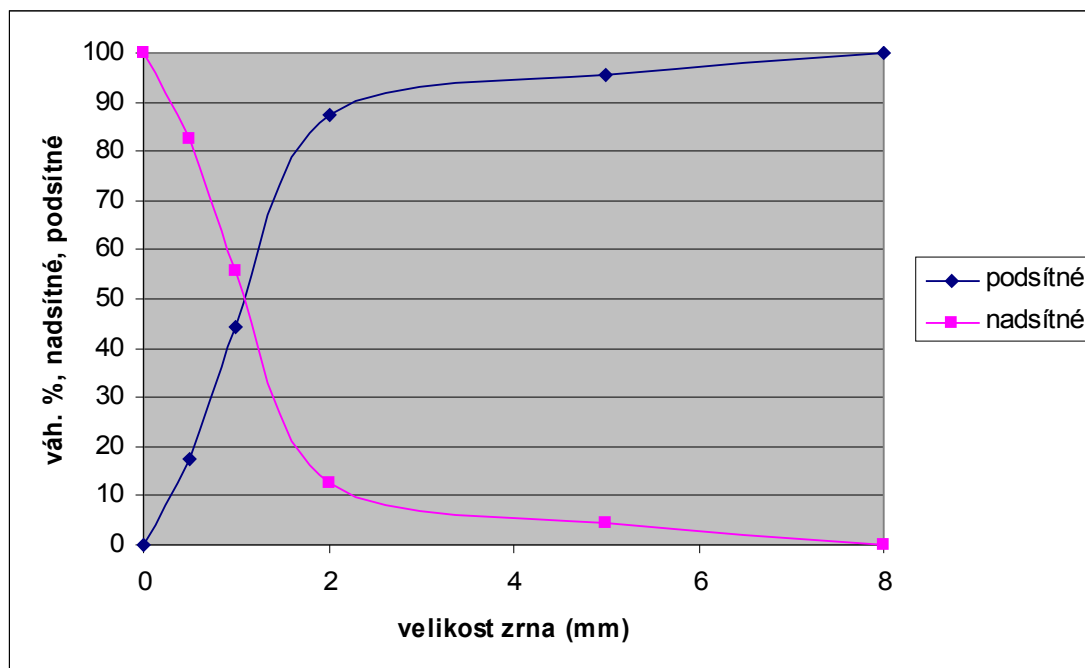
Okatost síta	Zrnitostní třída	Hmotnost	Výnos	Σ hmot. výnosu	
				podsít. prod.	nadsít. prod.
mm	mm	g	%	%	%
	-0,5	96,39	9,64	9,64	100,00
0,5	0,5 - 1	67,15	6,72	16,35	90,36
1	1 - 2	170,56	17,06	33,41	83,64
2	2 - 5	269,68	26,97	60,38	66,58
5	+5	396,22	39,62	100,00	39,62
	Σ	1000,00	100,00		



Graf 41 Zrnitostní složení tufu

Tab 10 Bentonit vysoce kvalitní

Okatost síta	Zrnitostní třída	Hmotnost	Výnos	Σ hmot. výnosu	
				podsít. prod.	nadsít. prod.
mm	mm	g	%	%	%
	-0,5	175,10	17,51	17,51	100,00
0,5	0,5 - 1	267,93	26,79	44,30	82,49
1	1 - 2	429,07	42,91	87,21	55,70
2	2 - 5	82,99	8,30	95,51	12,79
5	+5	44,91	4,49	100,00	4,49
	Σ	1000,00	100,00		



Graf 42 Zrnitostní složení bentonitu vysoce kvalitního

Z výsledku síťové analýzy vyplynulo, že vzorek slabě bitumenního karbonatického jílovce a tufu jsou hrubozrnné vzorky, kdy výnos ve frakci pod 0,5 mm je maximálně 9,64 %. Vzorek bentonitu je jemnozrnný, výnos ve frakci pod 0,5 mm je 17,51 %. Nejčastěji se ve vzorku tufu vyskytovala zrna o velikosti +5 mm, u slabě bitumenního karbonatického jílovce to byla zrna o velikosti 2-5 mm, u vzorku bentonitu o byla velikost zrn 1-2 mm.

## 12 Laboratorní testy loužení Al

Po získání reprezentativního vzorku se loužilo 10 g vzorku se 100 ml činidla. Jako činidlo byl použit hydroxid sodný, kyselina chlorovodíková a dusičná, vždy ve třech koncentracích, a to 5 %, 10 % a 15 %. Loužení vzorků probíhalo v plastových uzavíratelných nádobách za neustálého promíchávání. K tomu sloužila třepačka „EPLAN Laboratory Shaker Type 358S“, viz obr. č. 33. Na základě experimentu, který předcházel samotnému loužení, byly nastaveny její parametry, Amplitude – 9, Speed c.p.m. – 170. Ty eliminovaly např. vznik sedimentů louženého materiálu, které by se po usazení již nepromývaly.

Doba loužení byla u všech roztoků 1, 3, 5, 10 a 24 hodin. Kvůli srovnatelným podmínkám musely být časové úseky dodržovány.

Po ukončení loužení byly nádoby z třepačky sejmuty a jejich obsah filtrován přes filtrační papír do vzorkovnic. Ty byly následně uzavřeny, označeny a do doby analýzy uskladněny v lednici. Vzorky výluhů byly analyzovány na obsah Al metodou atomové absorpční spektrometrie.



Obr. 33 Třepačka EPLAN Laboratory Shaker Type 358S, foto autor

### ***12.1.1 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z bitumenního jílovce***

Výsledky chemického loužení slabě bitumenního karbonického jílovce kys. chlorovodíkovou, kyselinou dusičnou a hydroxidem sodným jsou uvedeny v tabulkách č. 11 – 19 a grafu č.4.

Tab 11 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní HCl

5 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	3663	8,14
3	45 000	4738,5	10,53
5	45 000	7056	15,68
10	45 000	8622	19,16
24	45 000	9612	21,36

Tab 12 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HCl

10 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	5665,5	12,59
3	45 000	8541	18,98
5	45 000	10939,5	24,31
10	45 000	13504,5	30,01
24	45 000	15898,5	35,33

Tab 13 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HCl

15 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	11569,5	25,71
3	45 000	14328	31,84
5	45 000	17118	38,04
10	45 000	19786,5	43,97
24	45 000	20704,5	46,01

Tab 14 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní HNO<sub>3</sub>

5 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	4779	10,62
3	45 000	6804	15,12
5	45 000	8869,5	19,71
10	45 000	11848,5	26,33
24	45 000	12681	28,18

Tab 15 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HNO<sub>3</sub>

10 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	7236	16,08
3	45 000	9193,5	20,43
5	45 000	14373	31,94
10	45 000	16276,5	36,17
24	45 000	18517,5	41,15

Tab 16 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HNO<sub>3</sub>

15 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	12667,5	28,15
3	45 000	15741	34,98
5	45 000	17613	39,14
10	45 000	20560,5	45,69
24	45 000	22099,5	49,11

Tab 17 Účinnost získávání Al pomocí 5%ního NaOH

5 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	585	1,3
3	45 000	981	2,18
5	45 000	1773	3,94
10	45 000	2070	4,6
24	45 000	2745	6,1

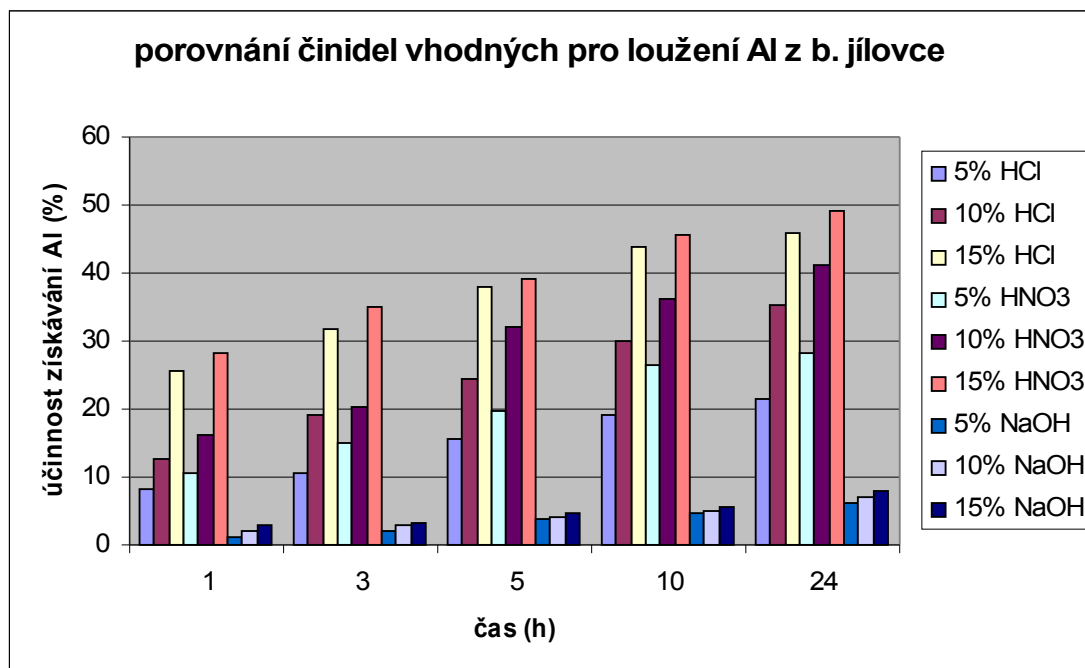
Tab 18 Účinnost získávání Al pomocí 10%ního NaOH

10 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	909	2,02
3	45 000	1318,5	2,93
5	45 000	1795,5	3,99
10	45 000	2223	4,94
24	45 000	3222	7,16

Tab 19 Účinnost získávání Al pomocí 15%ního NaOH

15 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	45 000	1291,5	2,87
3	45 000	1435,5	3,19
5	45 000	2164,5	4,81
10	45 000	2547	5,66
24	45 000	3514,5	7,81





Graf 43 Porovnání činidel pro loužení Al z bitumenního jílovce

Pro chemické loužení hliníku z bitumenního jílovce se jako nejvýhodnější jeví použití  $\text{HNO}_3$ , u které se dosáhlo výtěžnosti až 49 %. Jen o něco horší výsledky byly při použití  $\text{HCl}$ , jejíž nejvyšší výtěžnost Al byla 46 %. Nejméně výhodné bylo použití  $\text{NaOH}$ , neboť maximální výtěžnost hliníku byla pouhých 7,8 %. Maximální výtěžnost pro všechna tři činidla byla při koncentraci 15 % a době loužení 24 h.

### 12.1.2 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z tufu

Výsledky chemického loužení tufu kys. chlorovodíkovou, kyselinou dusičnou a hydroxidem sodným jsou uvedeny v tabulkách č. 20 – 28 a grafu č.5.

Tab 20 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní HCl

5 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	5543,8	10,46
3	53 000	7123,2	13,44
5	53 000	7621,4	14,38
10	53 000	9630,1	18,17
24	53 000	11135,3	21,01

Tab 21 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HCl

10 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	6068,5	11,45
3	53 000	8358,1	15,77
5	53 000	10043,5	18,95
10	53 000	12439,1	23,47
24	53 000	15449,5	29,15

Tab 22 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HCl

15 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	10043,5	18,95
3	53 000	12370,2	23,34
5	53 000	15460,1	29,17
10	53 000	19800,8	37,36
24	53 000	20691,2	39,04

Tab 23 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní HNO<sub>3</sub>

5 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	7674,4	14,48
3	53 000	11214,8	21,16
5	53 000	17919,3	33,81
10	53 000	20219,5	38,15
24	53 000	21772,4	41,08

Tab 24 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HNO<sub>3</sub>

10 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	11135,3	21,01
3	53 000	15831,1	29,87
5	53 000	16461,8	31,06
10	53 000	19922,7	37,59
24	53 000	22943,7	43,29

Tab 25 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HNO<sub>3</sub>

15 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	14394,8	27,16
3	53 000	17124,3	32,31
5	53 000	19016,4	35,88
10	53 000	21793,6	41,12
24	53 000	24931,2	47,04

Tab 26 Účinnost získávání Al pomocí 5%ního NaOH

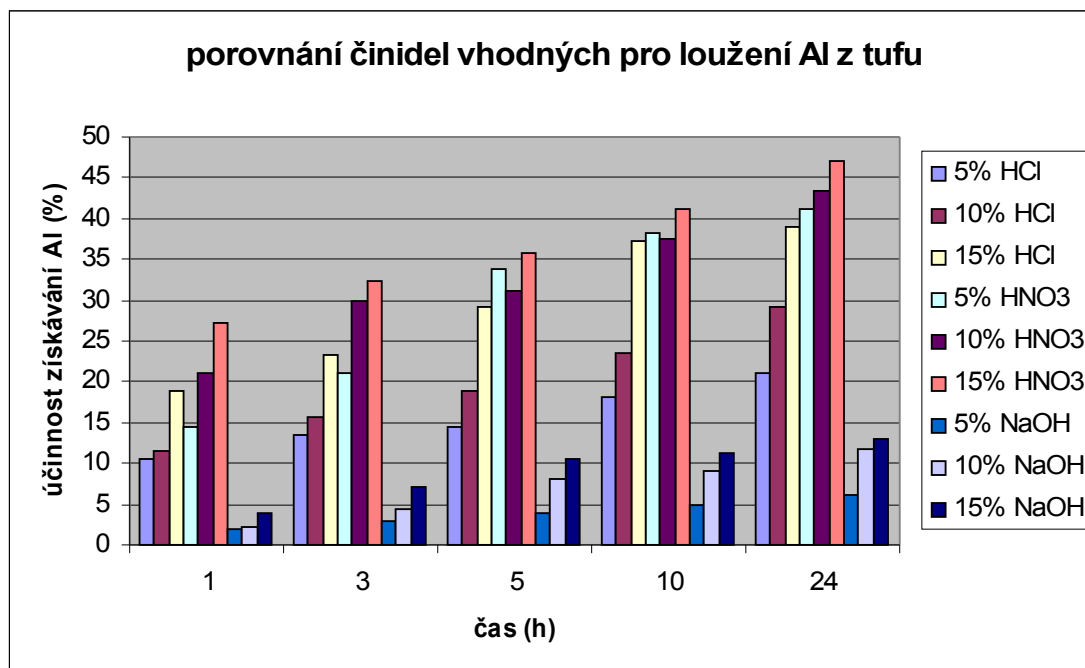
5 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	985,8	1,86
3	53 000	1595,3	3,01
5	53 000	2088,2	3,94
10	53 000	2634,1	4,97
24	53 000	3185,3	6,01

Tab 27 Účinnost získávání Al pomocí 10%ního NaOH

10 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	1134,2	2,14
3	53 000	2369,1	4,47
5	53 000	4234,7	7,99
10	53 000	4775,3	9,01
24	53 000	6174,5	11,65

Tab 28 Účinnost získávání Al pomocí 15%ního NaOH

15 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	53 000	2120	4
3	53 000	3826,6	7,22
5	53 000	5543,8	10,46
10	53 000	6004,9	11,33
24	53 000	6927,1	13,07



Graf 44 Porovnání činidel pro loužení Al z tufu

Pro loužení z tufu se jako nejvýhodnější jeví použití  $\text{HNO}_3$ , u které se dosáhlo výtěžnosti až 47 %. Jen o něco horší výsledky byly při použití  $\text{HCl}$ , jejíž nejvyšší výtěžnost Al byla 39 %. Nejméně výhodné bylo použití  $\text{NaOH}$ , neboť maximální výtěžnost hliníku byla pouhých 7,8 %. Maximální výtěžnost pro všechna tři činidla byla při koncentraci 15 % a době loužení 24 h.

### 12.1.3 Porovnání činidel vhodných pro chemické loužení Al z bentonitu, vysoce kvalitního

Výsledky chemického loužení bentonitu „vysoce kvalitního“ kys. chlorovodíkovou, kyselinou dusičnou a hydroxidem sodným jsou uvedeny v tabulkách č. 29 - 37 a grafu č.6.

Tab 29 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní  $\text{HCl}$

5 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	3989,7	12,87
3	31 000	5976,8	19,28
5	31 000	7378	23,8
10	31 000	8590,1	27,71
24	31 000	8946,6	28,86

Tab 30 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HCl

10 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	8211,9	26,49
3	31 000	9337,2	30,12
5	31 000	11150,7	35,97
10	31 000	12812,3	41,33
24	31 000	14458,4	46,64

Tab 31 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HCl

15 % HCl			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	9709,2	31,32
3	31 000	11262,3	36,33
5	31 000	12775,1	41,21
10	31 000	14442,9	46,59
24	31 000	15707,7	50,67

Tab 32 Účinnost získávání Al pomocí 5%ní HNO<sub>3</sub>

5 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	2749,7	8,87
3	31 000	4687,2	15,12
5	31 000	7316	23,6
10	31 000	8980,7	28,97
24	31 000	9765	31,5

Tab 33 Účinnost získávání Al pomocí 10%ní HNO<sub>3</sub>

10 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	9039,6	29,16
3	31 000	10986,4	35,44
5	31 000	12145,8	39,18
10	31 000	13745,4	44,34
24	31 000	15279,9	49,29

Tab 34 Účinnost získávání Al pomocí 15%ní HNO<sub>3</sub>

15 % HNO <sub>3</sub>			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	9978,9	32,19
3	31 000	11277,8	36,38
5	31 000	12279,1	39,61
10	31 000	14067,8	45,38
24	31 000	15233,4	49,14

Tab 35 Účinnost získávání Al pomocí 5%ního NaOH

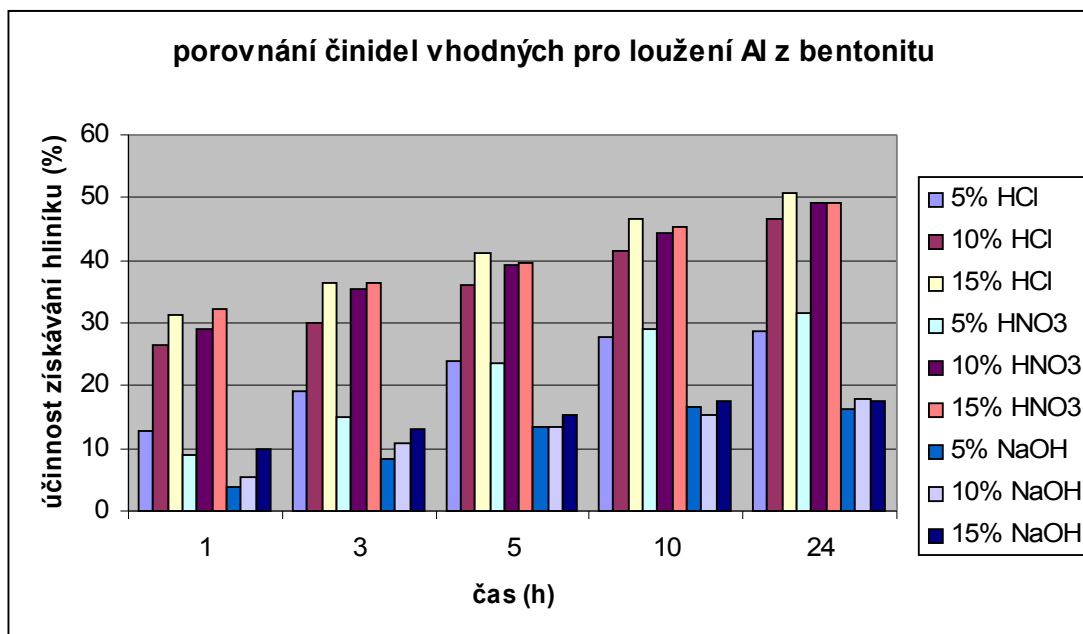
5 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	1181,1	3,81
3	31 000	2569,9	8,29
5	31 000	4147,8	13,38
10	31 000	5108,8	16,48
24	31 000	5031,3	16,23

Tab 36 Účinnost získávání Al pomocí 10%ního NaOH

10 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	1661,6	5,36
3	31 000	3400,7	10,97
5	31 000	4129,2	13,32
10	31 000	4718,2	15,22
24	31 000	5573,8	17,98

Tab 37 Účinnost získávání Al pomocí 15%ního NaOH

15 % NaOH			
čas	vstup	výstup	účinnost získávání Al
h	ppm	ppm	%
1	31 000	3109,3	10,03
3	31 000	4095,1	13,21
5	31 000	4718,2	15,22
10	31 000	5462,2	17,62
24	31 000	5480,8	17,68



**Graf 45 Porovnání činidel pro loužení Al z bentonitu, vysoce kvalitního**

Pro loužení bentonitu se jako nejvýhodnější jeví použití 15%ní HCl, u které se dosáhlo výtěžnosti téměř 51 %. Jen nepatrně horší výsledky byly při použití 10%ní a 15%ní HNO<sub>3</sub>, jejichž nejvyšší výtěžnost Al byla 49 %. Nejméně výhodné bylo použití NaOH, neboť maximální výtěžnost hliníku byla téměř 18 %. Maximální výtěžnost pro všechna tři činidla byla při koncentraci 15 % a době loužení 24 h.

### **13 Závěr**

Cílem této diplomové práce bylo ověření možnosti získávání hliníku chemickým loužením. Pro laboratorní experimenty byly vybrány ze Sokolovské pánve doprovodné jalové složky z těžby hnědého uhlí (slabě bitumenní karbonatický jílovec, tuf) a z Mostecké pánve byl vybrán bentonit.

Z chemických, fyzikálně-chemických a mineralogických vlastností vyplynulo, že všechny zkoumané vzorky je možné všeobecně charakterizovat jako materiály s aluminosilikátovou matricí sedimentárního a sopečného původu s výrazným projevem desulfatace. Zkoumané vzorky obsahují skupinu jílových minerálů (smektit, illit, montmorillonit), křemen a amorfní fázi s analcimickou příměsí křemene, muskovitu, ananasu, živce a sideritu.

Pro laboratorní experimenty byly jako loužidla použity: kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná a hydroxid sodný, a to v koncentraci 5 %, 10 % a 15 %.

Z výsledků chemického loužení vyplynulo, že účinnost loužení se zvyšuje s rostoucí koncentrací činidel a dobou loužení. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo při době loužení 24 h a koncentraci činidel 15 %.

Pro loužení není vhodné použít hydroxid, jelikož vyluhovatelnost hliníku byla u všech tří vzorků při tomto činidle velmi nízká. Kyselina chlorovodíková i dusičná dosáhly poměrně stejných výsledků.

Výtěžnost lze zvýšit použitím jiných činidel, zvýšením koncentrace, zvětšením měrného povrchu částic vzorků nebo změnou podmínek loužení, např. dobou loužení, zvýšením teploty nebo tlaku.



### Seznam použité literatury:

- [1] Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, 793 s., ISBN 80-85427-38-9.
- [2] Michna a spol.: *Encyklopedie hliníku*. 1. vyd. Prešov: Adin s.r.o, 2005, 700 s., ISBN 80-89041-88-4.
- [3] Špaldon, F.: *Úprava nerastných surovín*. 3. vyd. Bratislava: Alfa, 1986, 484 s., ISBN 63-563-86.
- [4] Kužvart, M., Kraus, I.: *Ložiska nerud*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1987, 232 s., ISBN 04-408-87.
- [5] Hruban, R. : *Novodobé vývojové směry v loužení rud*. 1. vyd. SIVO, 1966, 20 s.
- [6] Obroučka, K.: *Termické zneškodňování odpadů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TUO, 1997, 144s., 80-7078-505-5.
- [7] Kuglerová, J. a spol.: *Chemický vzdělávací portál* [online]. Liberec: Gymnázium F. X. Šaldy v Liberci, 2003 – 2006 [cit. 2009-03-08] dostupné na WWW: <[http://www.chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek\\_id=13](http://www.chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek_id=13)>.
- [8] *Ionex ze dne 2. 12. 2007*, [cit. 2009-04-05] dostupný na WWW: <<http://www.encyklopedie.seznam.cz/heslo/477010-iontomenic>>.
- [9] *Kapalinová extrakce* [online]. [cit. 2009-04-06] dostupné na WWW: <[http://www.vscht.cz/kat/download/lab11\\_extrakce.pdf](http://www.vscht.cz/kat/download/lab11_extrakce.pdf)>.
- [10] *Hydrometalurgie* [online]. [cit. 2009-04-07] dostupné na WWW: <<http://www.nom.wz.cz/Taveni/hydrometalurgie.htm>>.
- [11] Velebil, D.: *Jilové minerály* [online]. Praha: 23.zář 2005 [cit. 2009-03-08] dostupné na WWW: <<http://www.velebil.net/mineraly/jilove-mineraly>>.
- [12] *Elektrolýza* [online]. [cit. 2009-04-07] dostupné na WWW: <<http://www.cs.wikipedia.org/wiki/Elektrolýza>>.
- [13] *Atlas struktur* [online]. [cit. 2009-04-07] dostupné na WWW: <<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/struktur/hlinik/vlastnos.htm>>.
- [14] Jirásek, J., Sivek, M.: *Ložiska nerostů*. [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-

- 80-248-1276-2 [cit. 2009-04-19] dostupné na WWW: <[http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/pyrop%2001\\_resize.JPG](http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/pyrop%2001_resize.JPG)>.
- [15] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Hliník* [online]. c2009 [cit. 2009-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Hlin%C3%ADk&oldid=3885087>>.
- [16] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Bauxit* [online]. c2008 [cit. 2009-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Bauxit&oldid=3279169>>.
- [17] Seite „Halloysit-7Å“. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 8. November 2008, 17:18 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Halloysit-7%C3%85&oldid=52766984> [Abgerufen: 2009-04-19, 13:53 UTC ]
- [18] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Beryl* [online]. c2009 [cit. 2009-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Beryl&oldid=3868519>>.
- [19] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Tyrkys* c2009 [cit. 2009-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Tyrkys&oldid=3842138>>.
- [20] Drašnar, J.: *mineral* [online]. ©1999- 2009 [cit. 2009-04-19] Dostupný z WWW: <[http://www.mineral.cz/image/200411012011\\_smaragd\\_kol.jpg](http://www.mineral.cz/image/200411012011_smaragd_kol.jpg)> .
- [21] Rojík, P. (2005): Návrh stratigrafického členění terciéru sokolovské pánve. – Zpravodaj Hnědé uhlí, 2/2005, 16-34, Most.
- [22] Za geologickými zajímavostmi Karlových Varů, Sokolovské pánve a západních Krušných hor / Petr Rojík ...[a kol.] Praha: Česká geologická společnost, 2007 . - 28 s.: fot., obr. ; 21 cm . - (Exkurze České geologické společnosti: Podzim 2007; sv. 20) ISBN 978-80-87139-00-4
- [23] Petr Rojík: ANALCIM V UHELNÉM NADLOŽÍ SOKOLOVSKÉ PÁNVE, New trends in mineral processing IV : 28.6.-30.6.2001, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic. ISBN 80-7078-886-0
- [24] *Metalurgie neželezných kovů* Založeno 11/2005 [cit. 2009-04-14] Dostupný z WWW: <[http://www.nom.wz.cz/images/obr\\_80.jpg](http://www.nom.wz.cz/images/obr_80.jpg)>.
- [25] *wintray*[online]. JGC CORPORATION, Copyright© from 1996 [cit. 2009-04-14]Dostupný na WWW: <<http://www.jgc.co.jp/en/04tech/10plant/images/wintray1.gif>>.
- [26] ROJÍK, P. Geneze a formování Sokolovské pánve, 2004. PřF UK Praha. Disertační práce
- [27] *Beketovova řada* [cit. 2009-04-19] Dostupný z WWW: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/beketov/potence.html>>.

- [28] Kavina: *Stručná informace o surovinové základně ČR* [online]. 13.1.2006 [cit. 2009-04-20] Dostupný z WWW: <<http://www.mpo.cz/dokument5616.html>>.
- [29] Kavina: *Aktivity České republiky v oblasti využívání nerostných zdrojů z oceánského dna* 5.3.2007 [cit. 2009-04-20] Dostupný z WWW: <<http://www.mpo.cz/dokument5270.html>>
- [30] *Elektrolyzér* Poslední aktualizace 30.03.2007 [cit. 2009-04-22] Dostupný z WWW: <<http://www.waste.cz/images/wclane3.gif>>.
- [31] GWEB: *Manganové konkrce a těžba z mořského dna*. [online]. 26.07.2005 [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <[http://www.enviweb.cz/?env=\\_archiv\\_fegdb\\_en](http://www.enviweb.cz/?env=_archiv_fegdb_en)>.
- [32] Kukul, Z.: *Zázračné kuličky z mořského dna* [online]. Praha: Česká geologická služba, 22. 09. 2006, [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <<http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocianku=2006092206>>.
- [33] National Geographic Česko: *Konkrce*. [online]. © 2008 [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <[http://www.national-geographic.cz/images/obr/konkrce\\_11\\_n.jpg](http://www.national-geographic.cz/images/obr/konkrce_11_n.jpg)>.
- [34] National Geographic Česko: *Konkrce*. © 2008 [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <[http://www.national-geographic.cz/images/obr/konkrce\\_2.jpg](http://www.national-geographic.cz/images/obr/konkrce_2.jpg)>.
- [35] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Lom Družba* [online]. c2009 [cit. 2009-04-23]. Dostupný z WWW: <[http://www.cs.wikipedia.org/wiki/Lom\\_Dru%C5%BEba](http://www.cs.wikipedia.org/wiki/Lom_Dru%C5%BEba)>.
- [36] *Geologie sokolovské uhelné pánve*. [online]. vytvořeno 2000 [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <<http://www.szespisek.cz/eko/nssokolov/images/Bezjmena-1.GIF>>.
- [37] *Ložiska na Mostecku*. [online]. Praha: CEG, [cit.2009-04-24] Dostupný z WWW: <[http://www.ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-uvod/loziska/01\\_mostcko.htm](http://www.ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-uvod/loziska/01_mostcko.htm)>
- [38] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Tuf* c2008 [cit. 2009-04-23] Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Tuf&oldid=3401097>>.
- [39] *Bentonit*. [online]. Praha: ČGS-Geofond © 2002-2005 [cit. 2009-04-25] Dostupný z WWW: <[http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur\\_rocenky/rocanerudy99/html/bentonit.html](http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocanerudy99/html/bentonit.html)>.